

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OVLIVŇOVÁNÍ PUCOLÁNOVÉ REAKCE KŘEMIČITÉHO ÚLETU VE VYSOKOHODNOTNÉM CEMENTOVÉM KOMPOZITU

INFLUENCING THE POZZOLANIC REACTION OF SILICA FUME IN A HIGH-PERFORMANCE CEMENTITIOUS COMPOSITE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Všečetka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1996/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Tomáš Všeťečka**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Ovlivňování pucolánové reakce křemičitého úletu ve vysokohodnotném cementovém kompozitu

Zadání diplomové práce:

- 1) Literární rešerše na téma pucolánová reakce křemičitého úletu ve vysokohodnotných cementových kompozitech
- 2) Otestování Různých vodních součinitelů v HPC
- 3) Otestování rozpustných nebo rozpuštěných přísad obsahujících vysoké koncentrace vápenatých iontů
- 4) Zhodnocení průběhu pucolánové reakce pomocí instrumentálních analytických metod
- 5) Na základě poznatků navržení vodního součinitele a dávky přísady obsahující vápenaté ionty pro kvantitativní průběh pucolánové reakce

Termín odevzdání diplomové práce: 29.4.2024:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Tomáš Všeťečka
student

Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá ovlivněním hydratace cementu a pucolánové reakce vysokohodnotného cementového kompozitu obsahující jako pojivovou složku portlandský cement a křemičitý úlet. Pro sledování vlivu byly zvoleny koncentrace 0,5; 1,0; 2,0 a 4,0 hm. % vápenatých iontů ku pojivu. Zvolené sloučeniny byly oxid vápenatý (CaO), hydroxid vápenatý (Ca(OH)₂), mravenčan vápenatý (CF), tetrahydrát dusičnanu vápenatého (CN) a chlorid vápenatý (CC).

Z kalorimetrických měření vyplynulo, že optimální vodní součinitel ku pojivu byl 0,4. Z důvodu nižší zpracovatelnosti nebyly připraveny vysokohodnotné cementové kompozity, ale pouze pasty vysokohodnotného cementového kompozitu.

Použitím izotermické kalorimetrie byl zhodnocen vliv přidávaných sloučenin na systém obsahující křemičitého úletu, kde měřitelnou reakci vykazovaly pouze vzorky obsahující CaO nebo Ca(OH)₂. Následným použitím R³ testu byl zhodnocen vliv 4,0 % Ca²⁺ ve formách CF, CN a CC na systém obsahující křemičitý úlet a 1,0 % Ca²⁺ ve formě CaO nebo Ca(OH)₂.

Izotermická kalorimetrie byla použita i na vzorky past obsahující jako pojivový systém cement a křemičitý úlet, kde byly pozorován výrazný vliv na délku indukční periody, na hodnotu minima tepelného toku v indukční periodě a na hodnotu maxima tepelného toku v hlavním hydratačním píku, a to zejména u sloučenin CF, CN a CC.

Pevnosti v tahu za ohybu a pevnost v tlaku vzorků past byly stanoveny po 1, 3, 7 a 28 dnech od počátku hydratace. Nejvyššího ovlivnění pevnosti v tahu za trojbodého ohybu bylo opět pozorováno u sloučenin CF, CN a CC, kdy vzorky dosáhly výrazně nižších hodnot než reference (nastalo pravděpodobně ovlivnění nedostatečným rozpuštěním sloučenin). U vzorků oxidu a hydroxidu vápenatého bylo pozorováno nižší ovlivnění pevností v tahu za ohybu. V případě pevností v tlaku došlo k výraznému navýšení u sloučenin CF, CN a CC při koncentracích 0,5 hm. % a 1,0 hm. % Ca²⁺.

Ve výsledcích měření termické analýzy a difraktometrie byl pozorován trend úbytku portlanditu na úkor CSH gelu u vzorků obsahující 4,0 % Ca²⁺ ve sloučeninách CF, CN a CC. Přidanými sloučeninami tedy pravděpodobně došlo k ovlivnění kinetiky hydratace cementu natolik, že křemičitý úlet měl více času na pucolánovou reakci.

Klíčová slova

Vysokohodnotný beton (HPC), vysokohodnotný cementový kompozit (HPCC), pucolánová reakce, ovlivnění pucolánové reakce vápenatými ionty, portlandský cement, křemičitý úlet, vodní součinitel, ovlivnění hydratace cementu, izotermická kalorimetrie, R³ test, pevnost v tahu za trojbodého ohybu, pevnost v tlaku, termická analýza (TA), termogravimetrická analýza (TGA), difraktometrie (XRD)

Abstract

This work deals with the effect of cement hydration and pozzolanic reaction of a high-performance cement composite containing Portland cement and silica fume as binder. Concentrations of 0,5; 1,0; 2,0 and 4,0 wt.% of calcium ions to the binder were chosen to observe the effect. The selected compounds were calcium oxide (CaO), calcium hydroxide (Ca(OH)₂), calcium formate (CF), calcium nitrate tetrahydrate (CN) and calcium chloride (CC).

Calorimetric measurements showed that the optimum water to binder ratio was 0.4. Due to the lower workability, no high-performance cement composites were prepared but only pastes of high-performance cement composite.

The effect of the added compounds on the silica fume-containing system was evaluated by isothermal calorimetry, with only samples containing CaO or Ca(OH)₂ showing a measurable response. The effect of the added compounds on the silica fume containing system was evaluated by isothermal calorimetry. Subsequently, the effect of 4,0 wt.% Ca²⁺ in the CF, CN and CC forms on the system containing silica fume and 1,0 wt.% Ca²⁺ in the CaO or Ca(OH)₂ form was evaluated using the R³ test.

Isothermal calorimetry was also applied to paste samples containing cement and silica fume as a binder system, where a significant effect on the length of the induction period, on the value of the minimum heat flux in the induction period and on the value of the maximum heat flux in the main hydration peak was observed, especially for the compounds CF, CN and CC.

The flexural tensile and compressive strengths of the paste samples were determined at 1, 3, 7 and 28 days after the start of hydration. The highest influence on the three-point bending tensile strength was again observed for compounds CF, CN and CC, with samples reaching significantly lower values than the reference (this was probably due to insufficient dissolution of the compounds). A lower influence on the flexural tensile strengths was observed for the oxide and calcium hydroxide samples. In the case of compressive strengths, there was a significant increase for CF, CN and CC compounds at 0,5 wt.% and 1,0 wt.% Ca²⁺ concentrations.

In the thermal analysis and diffractometry results, a trend of loss of portlandite at the expense of CSH gel was observed for samples containing 4,0 wt.% Ca²⁺ in compounds CF, CN and CC. Thus, the added compounds probably influenced the kinetics of cement hydration so much that the silica fume had more time for pozzolanic reaction.

Keywords

High Performance Concrete (HPC), High Performance Cement Composite (HPCC), pozzolanic reaction, effect of calcium ions on pozzolanic reaction, Portland cement, silica fume, water to binder ration, influencing of cement hydration, isothermal calorimetry, R³ test, tensile strength in three-point bending, compressive strength, thermal analysis (TA), thermogravimetric analysis (TGA), diffractometry (XRD)

Bibliografická citace

VŠETEČKA, Tomáš. *Ovlivňování pucolánové reakce křemičitého úletu ve vysokohodnotném cementovém kompozitu* [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-04-28]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156614>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radoslav Novotný.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Radoslavovi Novotnému, Ph.D. za odborné a praktické rady, vstřícnost a věnovaný čas.

Obsah

SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

1. MINERÁLY PORTLANDSKÉHO SLÍNKU	5
1.1 ALIT.....	5
1.2 BELIT	5
1.3 CELIT	5
2. HYDRATACE SLÍNKOVÝCH FÁZÍ.....	6
2.1 HYDRATACE TRIKALCIUMSILIKÁTU	6
2.1.1 Kinetika hydratace trikalciumsilikátu.....	7
2.1.2 Mechanismus hydratace trikalciumsilikátu	8
2.2 HYDRATACE DIKALCIUMSILIKÁTU	8
2.2.1 Kinetika hydratace dikalciumsilikátu.....	9
2.2.2 Mechanismus hydratace dikalciumsilikátu.....	9
2.3 HYDRATACE TRIKALCIUMALUMINÁTU	9
2.3.1 Hydratace trikalciumaluminátu za přítomnosti síranu vápenatého.....	10
3. HYDRATACE PORTLANDSKÉHO CEMENTU.....	11
3.1 PREINDUKČNÍ PERIODA	11
3.2 INDUKČNÍ PERIODA	11
3.3 POČÁTEK TUHNUTÍ.....	12
3.4 TVRDNUTÍ.....	12
3.5 ZPOMALENÍ HYDRATACE	12
4. PUCOLÁNOVÁ REAKCE	14
4.1 PUCOLÁNOVÉ MATERIÁLY	14
4.1.1 Křemičitý úlet	15
4.1.2 Mechanismus pucolánové reakce křemičitého úletu.....	16
4.2 PUCOLÁNOVÁ AKTIVITA	17
4.2.1 Použití indexu pevnostní aktivity.....	17
4.2.2 Použití izotermické kalorimetrie	18
4.2.3 Použití termické analýzy.....	18
4.2.4 Použití difrakční analýzy	19
5. DRUHY BETONŮ TÝKAJÍCÍ SE PRÁCE	20
6. VYSOKOHODNOTNÝ BETON.....	21
6.1 VODNÍ SOUČINITEL VYSOKOHODNOTNÉHO BETONU	21
6.2 SLOŽKY VYSOKOHODNOTNÉHO BETONU	22
6.2.1 Cement.....	22
6.2.2 Kamenivo.....	22
6.2.3 Superplastifikátory.....	23
7. VYSOKOHODNOTNÝ CEMENTOVÝ KOMPOZIT.....	25
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	
8. POUŽITÉ SLOŽKY PRO PŘÍPRAVU VZORKŮ	26
8.1 CEMENT BÍLÝ AALBORG CEM I 52,5 R.....	26

8.2	MIKROSILIKA RW—FÜLLER Q1	27
8.3	SUPERPLASTIFIKÁTOR MASTERGLENIUM ACE 446	27
8.4	POUŽITÉ SLOUČENINY OBSAHUJÍCÍ VYSOKÉ KONCENTRACE VÁPENATÝCH IONTŮ	27
9.	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ	28
10.	PŘÍPRAVA VZORKŮ CEMENTOVÝCH PAST	28
10.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ CEMENTOVÝCH PAST PRO IZOTERMICKOU KALORIMETRII	28
10.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ CEMENTOVÝCH PAST PRO MECHANICKÉ ZKOUŠKY	29
10.3	PŘÍPRAVA VZORKŮ CEMENTOVÝCH PAST PRO TA	30
10.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ CEMENTOVÝCH PAST PRO XRD	30
10.5	PŘÍPRAVA VZORKŮ CEMENTOVÝCH PAST PRO SEM	30
11.	POUŽITÉ METODY A PODMÍNKY MĚŘENÍ	30
11.1	IZOTERMICKÁ KALORIMETRIE	31
11.2	STANOVENÍ KONZISTENCE	31
11.3	MECHANICKÉ TESTY	31
11.3.1	<i>Pevnost v tahu v trojbodém ohybu</i>	<i>31</i>
11.3.2	<i>Pevnost v tlaku</i>	<i>31</i>
11.4	TERMICKÁ ANALÝZA	32
11.5	DIFRAKTOMETRIE	32
	DISKUZE VÝSLEDKŮ	
12.	VLIV VODNÍHO SOUČINITELE NA HYDRATACI CEMENTOVÉ PASTY	33
13.	VLIV KŘEMIČITÉHO ÚLETU NA HYDRATACI CEMENTOVÉ PASTY	34
14.	OVLIVNĚNÍ PUCOLÁNOVÉ REAKCE	35
15.	VLIV SLOUČENIN OBSAHUJÍCÍ VYSOKÉ KONCENTRACE CA²⁺ NA HYDRATACI SYSTÉMU CEMENT-KŘEMIČITÝ ÚLET	40
15.1	VLIV OXIDU VÁPENATÉHO NA HYDRATACI SYSTÉMU CEMENT-KŘEMIČITÝ ÚLET	40
15.2	VLIV HYDROXIDU VÁPENATÉHO NA HYDRATACI SYSTÉMU CEMENT-KŘEMIČITÝ ÚLET	44
15.3	VLIV MRAVENČANU VÁPENATÉHO NA HYDRATACI SYSTÉMU CEMENT-KŘEMIČITÝ ÚLET	47
15.4	VLIV DUSIČNANU VÁPENATÉHO NA HYDRATACI SYSTÉMU CEMENT-KŘEMIČITÝ ÚLET	51
15.5	VLIV CHLORIDU VÁPENATÉHO NA HYDRATACI SYSTÉMU CEMENT-KŘEMIČITÝ ÚLET	55
15.6	POROVNÁNÍ VLIVU SLOUČENIN OBSAHUJÍCÍCH CA ²⁺ NA HYDRATACI	59
16.	HODNOTY PRŮMĚRŮ PO SETŘESU PASTY	63
17.	MECHANICKÉ TESTY	64
17.1	VLIV OXIDU VÁPENATÉHO NA PEVNOSTI	64
17.2	VLIV HYDROXIDU VÁPENATÉHO NA PEVNOSTI	66
17.3	VLIV MRAVENČANU VÁPENATÉHO NA PEVNOSTI	68
17.4	VLIV DUSIČNANU VÁPENATÉHO NA PEVNOSTI	70
17.5	VLIV CHLORIDU VÁPENATÉHO NA PEVNOSTI	75
17.6	POROVNÁNÍ NAMĚŘENÝCH PEVNOSTÍ VYBRANÝCH VZORKŮ	77
18.	STANOVENÍ VLIVU SLOUČENIN OBSAHUJÍCÍ CA²⁺ NA VZORKY SYSTÉMU KŘEMIČITÝ ÚLET-VODA POMOCÍ TGA	78

19.	STANOVENÍ VLIVU SLOUČENIN OBSAHUJÍCÍ CA²⁺ NA VZORKY SYSTÉMU CEMENT, KŘEMIČITÝ ÚLET-VODA POMOCÍ TGA.....	79
20.	STANOVENÍ VLIVU SLOUČENIN OBSAHUJÍCÍ CA²⁺ NA VZORKY SYSTÉMU KŘEMIČITÝ ÚLET-VODA POMOCÍ DIFRAKTOMETRIE.....	82
21.	STANOVENÍ VLIVU SLOUČENIN OBSAHUJÍCÍ CA²⁺ NA VZORKY SYSTÉMU CEMENT-KŘEMIČITÝ ÚLET-VODA POMOCÍ DIFRAKTOMETRIE.....	84
22.	ZÁVĚR.....	87
23.	BIBLIOGRAFIE.....	90
24.	POUŽITÉ ZKRATKY	97

Úvod

S rozvojem stavitelství a z toho plynoucích zvyšujících se nároků na vlastnosti klasického betonu byl vyvinut „vysokopevnostní“ beton, který dosahoval vyšších pevností než beton klasický. Rozdílem oproti betonu klasickému byl pouze pečlivější výběr materiálu.

S rozvojem superplastifikátorů, které výrazně snížily objem potřebné vody pro výrobu betonů a tím snížily vodní součinitel byla kromě pevností v tlaku navýšena tekutost čerstvého betonu (i při nižším vodním součiniteli), zvýšen modul pružnosti, zvýšena pevnost v ohybu, zvýšena odolnost proti obrusu, zvýšena trvanlivost, zvýšena chemická odolnost a snížena permeabilita. Pro tyto betony již nevyhovoval termín vysokopevnostní, protože charakteristik odlišujících se od betonu klasického bylo více, a proto byl zaveden termín „vysokohodnotný“.

Vysokohodnotné betony mohou mít jako pojivovou složku i čistý cement, ale stále častěji se využívá kombinace s vysokopecní struskou, popílkem, křemičitým úletem, metakaolinem a plnivý, jejichž vlastnosti překonávají použití čistého cementu jako pojiva.

Křemičitý úlet, který svoji malou velikostí částic zapříčiňuje „filler“ efekt, zároveň za určitých podmínek může reagovat s vodou a vytvářet produkt podobný hydratačnímu produktu cementu, který se souhrnně označuje jako CSH gel.

Tato reakce se nazývá pucolánová a možnost jejího ovlivnění je hlavním tématem diplomové práce. Pro ovlivnění pucolánové reakce byl vybrán přídavek kationtů vápenatých, které v pucolánové reakci přímo vystupují.

Vápenaté kationty byly dodávány ve formě vodě rozpustných sloučenin, kterými byl oxid vápenatý, hydroxid vápenatý, mravenčan vápenatý, tetrahydrát dusičnanu vápenatého a chlorid vápenatý. Zvolené koncentrace vápenatých iontů byly 0,5 hm.%; 1,0 hm.%, 2,0 hm. % a 4,0 hm. % vůči pojivu.

Vliv těchto sloučenin byl pozorován na pastách vysokohodnotného betonu, kde pojivem byl portlandský cement s křemičitým úletem, a i na systému, který obsahoval pouze křemičitý úlet a dodávané sloučeniny.

Pro sledování vlivu přidávaných sloučenin byla použita izotermická kalorimetrie, R^3 test, pevnost v tlaku a v tahu za trojbodého ohybu, termická analýza, rentgenová difrakční analýza a rastrovací elektronová mikroskopie.

Diplomová práce je strukturovaná do tří částí, kde první část obsahuje teoretický úvod, druhá část obsahuje popis přípravy vzorků a použitých metod a v poslední části je uvedena diskuze výsledků.

Současný stav řešené problematiky

1. Minerály portlandského slínku

Cement je jemně mleté anorganické hydraulické pojivo, které po smíchání s vodou tuhne a tvrdne vlivem hydratačních reakcí. Po počátečním zatuhnutí je pojivo schopné tvrdnout i pod vodou. Portlandský cement (PC) je druhem křemičitanového cementu, jehož chemické složení se nejčastěji pohybuje v rozmezí 62–67 % oxidu vápenatého (CaO), 18–24 % oxidu křemičitého (SiO_2), 4–8 % oxidu hlinitého, 1,5–4,5 % oxidu železitého, 0,5–4 % oxidu hořečnatého, 0,1–1,5 % oxidu draselného a 0,1–1 % oxidu sodného. V případě komerčního produktu se PC skládá z portlandského slínku a doplňujících složek (například sádrovec) [1] [2].

Portlandský slínek je vícefázový materiál, který je směsí krystalických fází trikalciumsilikátu (C_3S), dikalciumsilikátu (C_2S) a dvou intersticiálních fází obsahujících trikalciumaluminát (C_3A), trikalciumaluminát ferit (C_4AF), skelných fází, méně významných fází a nečistot. Vyjmenované krystalické fáze tvoří minerály, které budou popsány v následující kapitole [1].

1.1 Alit

Alit tvoří až 70 % portlandského slínku a je to tedy nejdůležitější složka. Minerál alit se z největší míry skládá z C_3S (nestabilní za běžných teplot) a v tuhém roztoku může obsahovat až 4 % C_3A (C_3A v tuhém roztoku zpomaluje hydrataci bez přítomnosti sádrovce). Alit také může obsahovat oxid hořečnatý (MgO) do 2,5 % a také menší množství oxidů železa. Hydratační reakce alitu je poměrně rychlá a ve velké míře přispívá počátečním i konečným pevnostem [3] [4].

1.2 Belit

Belit tvoří přibližně 15–30 % portlandského slínku a jeho hlavní fází je $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Při přípravě čisté $\beta\text{-C}_2\text{S}$ fáze je potřeba zohlednit nestabilitu za běžných teplot, a proto je nutné ji stabilizovat inkorporací cizích iontů (hlavně oxidy alkalických kovů a síranů) do krystalické mřížky. Ve výrobě cementu se nepoužívá cílená stabilizace, protože suroviny ze zemské kůry již alkalické kovy obsahují. Dále belit obsahuje také Fe_2O_3 .

Hydratační reakce probíhá pomalu, a tudíž belit příliš nepřispívá k počátečním pevnostem. Na rozdíl od alitu má belit výrazný vliv na dlouhodobé pevnosti [3] [4].

1.3 Celit

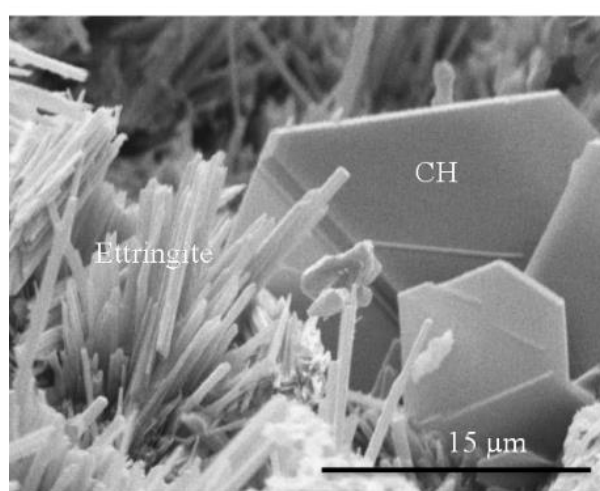
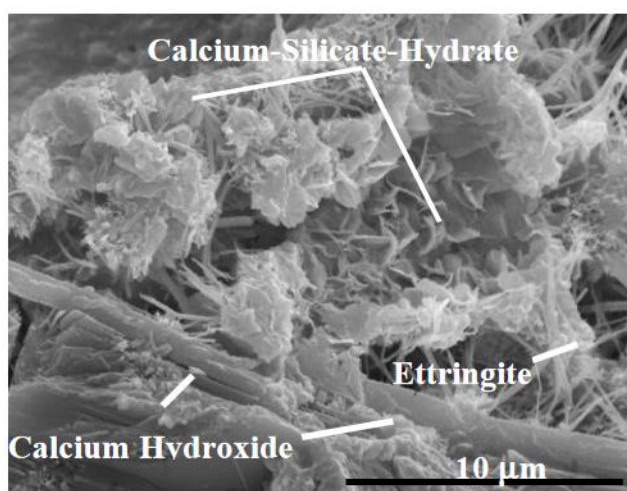
Celit tvoří přibližně 5–10 % portlandského slínku a obsahuje C_3A a C_4AF a další fáze. Jedná se o spojovací hmotu a dělí se na dva typy lišící se složením [3] [4].

Prvním z nich je světlá spojovací hmota složena z krystalů C_3A , amorfní fáze a menšího množství oxidů železa. S vyšším obsahem světlé spojovací hmoty je nutné počítat s rychlejší reakcí C_3A , která snižuje svým rychlým zatuhnutím zpracovatelnost (možnost přidání sádrovce) [3] [4].

Druhým typem je tmavá spojovací hmota, která je složena z nedokonale vyvinutých krystalků o přibližném složení C_4AF , který bývá označován jako brownmillerit a má orthorombickou strukturu [3] [4] [5] [6].

2. Hydratace slínekových fází

Během hydratace portlandského slínku vznikají tři hlavní hydratační produkty. Jsou jimi amorfní CSH gel (obr. 1 [7]), hexagonální destičkovitý hydroxid vápenatý (CH) a jehličkovitý ettringit (Obr. 2 [7]). Hydratační reakce jednotlivých fází portlandského slínku jsou uvedeny v následujících kapitolách.

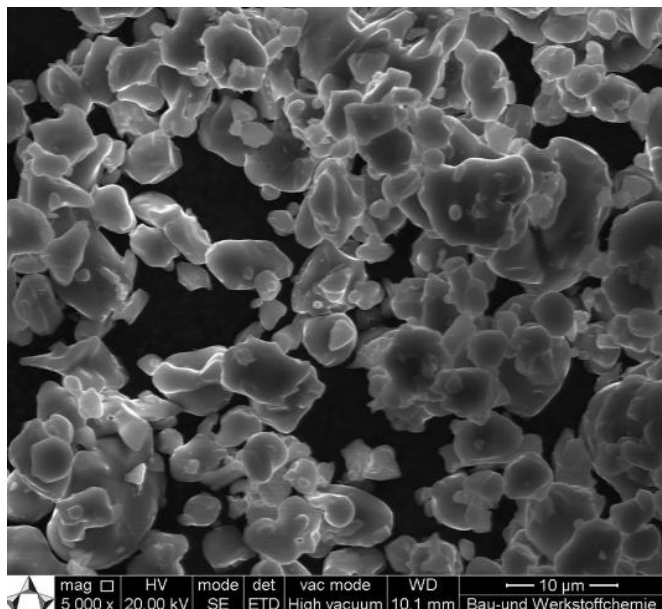


Obr. 1: Snímek hydratačních produktů CSH gelu, CH a ettringitu pořízený SEM v módu SE [7]

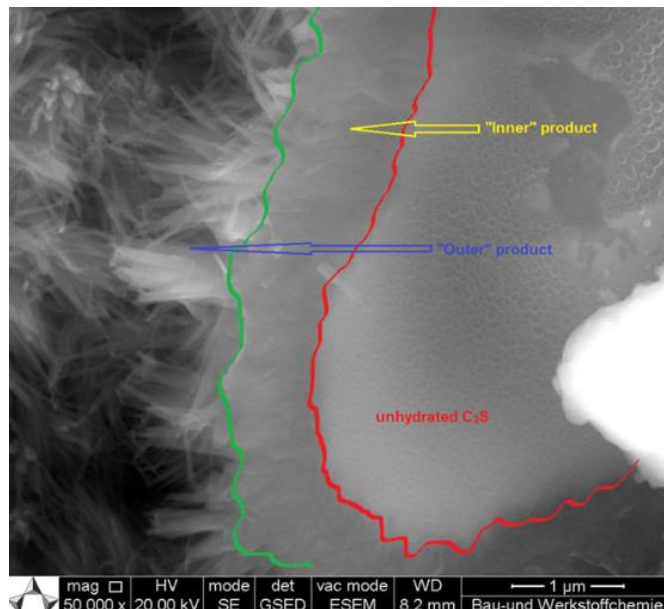
Obr. 2: Snímek hydratačních produktů CSH gelu, CH a ettringitu pořízený SEM v módu SE [7]

2.1 Hydratace trikalciúmsilikátu

Mechanismus hydratace C_3S je komplikovaný a stále není zcela popsán. Existují však modely založené na experimentálním pozorování hydratace, kdy na snímku (Obr. 3) je uveden nezhydratovaný C_3S . Hlavním problémem je určení, zda se svojí strukturou liší vnitřní a vnější CSH gel a následné jejich rozlišení. Vnitřní a vnější CSH gel je oddělen přechodovou zónou (Obr. 5Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.) [8]

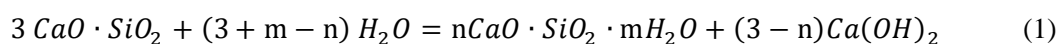


Obr. 3: Snímek nezhydratovaného C_3S pořízený zobrazovací technikou SEM při zvětšení 5 000x v módu SE



Obr. 4: Snímek C_3S pokrytého hydratačními produkty po 96 h hydratace pořízený zobrazovací technikou SEM při zvětšení 50 000x v módu SE

Nicméně reakční schéma a produkty jsou známy. Reaktivita C_3S je závislá na kvalitě a kvantitě přítomných cizích iontů. Produktem reakce je amorfni CSH gel s molárním poměrem CaO/SiO_2 menší než 3,0 a vedlejším produktem je CH. Obecné reakční schéma je uvedeno v následující rovnici:



2.1.1 Kinetika hydratace trikalciúmsilikátu

Pokud by bylo reakční schéma rozděleno na jednotlivé fáze, tak během preindukční periody dochází k intenzivnímu, ale krátkodobému vývoji hydratačního tepla. Tato fáze probíhá v řádu minut.

V indukční periodě ke zpomalování hydratačních reakcí, což lze pozorovat na menším vývoji hydratačního tepla. Tato fáze probíhá v řádu hodin.

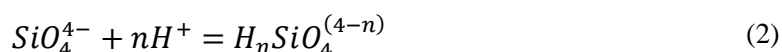
Po několika hodinách se rychlost hydratace zvyšuje a dosahuje maxima přibližně v rozmezí 5–10 hodin. Počátek této narůstající rychlosti hydratace je považován za začátek hlavního hydratačního píku, kdy je koncentrace CH v roztoku na svém maximu a začíná klesat důsledkem precipitace CH. Následuje akcelerační perioda, která je řízena povrchem vznikajícího CSH gelu, protože se zvyšující se tloušťkou CSH gelu, klesá objem, a tudíž i povrch nezhydratovaného zrna

(oblast povrchu zrna v kontaktu s vodou se zmenšuje), zároveň také dochází k nárůstu proti difúzi vody k nezhydratovanému zrně.

Po maximu rychlosti hydratace dochází ke zpomalení, které je způsobené vyšším vlivem odporu prostředí proti difúzi vody. Měřitelnou reakci lze však zaznamenat i po měsících od počátku reakce [9].

2.1.2 Mechanismus hydratace trikalciúmsilikátu

Po kontaktu s vodou nastává na povrchu C_3S protonolýza silikátových a oxidových aniontů na povrchu C_3S (dle rovnic) a dochází k rozpouštění C_3S [10] [11].



Dle jedné z teorií dochází na počátku k rozpouštění C_3S , které je rychlejší, než je přenos vznikajících iontů difúzí. Na povrchu tedy dochází ke vzniku koncentračního gradientu. V tomto místě dochází k přesycení v kapalně fázi u povrchu a začíná tak nastávat precipitace CSH gelu na povrchu C_3S .

Jiná z teorií předpokládá, že při počátečním rozpouštění C_3S je inkongruentní spíše než kongruentní. Dochází tak ke vzniku vrstvy bohaté na SiO_2 a tato vrstva postupně adsorbuje Ca^{2+} , které jsou rozpuštěné v kapalně fázi. Dojde ke vzniku elektrické dvojvrstvy na povrchu C_3S .

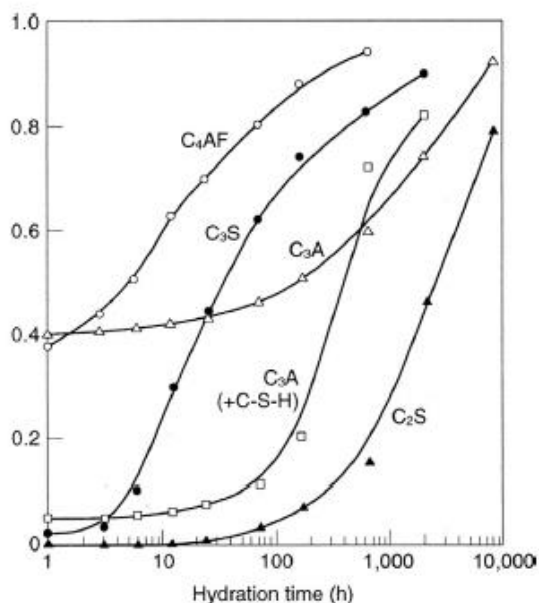
Vysvětlení důvodu, proč po pár minutách od smíchání s vodou dojde k velkému snížení rychlosti hydratace, se snaží objasnit několik teorií. Dle jedné z teorií je předpokládáno, že prvotní hydratační produkt, který precipituje na povrchu C_3S je nepropustnou bariérou, a tudíž se difúze vody k nezhydratovanému C_3S stává obtížnější a jedná se tak o řídicí děj. Ke konci indukční fáze nastává zvýšení propustnosti výše zmíněné bariéry a hydratace opět zrychluje. Důvod, proč se tato bariéra stává více propustnou, není stále znám. Předpokládá se, že v CSH gelu tvořícím bariéru dochází k fázovým přeměnám. Jinou verzí objasnění změny propustnosti je předpoklad, že se bariéra tvořená CSH gelem chová jako membrána a její porušení je způsobeno osmotickým tlakem kapaliny, která se nachází mezi bariérou a nezreagovaným C_3S [9].

2.2 Hydratace dikalciúmsilikátu

Existuje několik typů C_2S , avšak v Portlandském cementu se běžně vyskytuje hlavně β - C_2S . V následujících odstavcích bude tedy rozebírána hydratační reakce β - C_2S . Tato fáze je metastabilní za všech teplot, čemuž je při výrobě cementu zabráněno rychlým ochlazením, čímž se stabilizuje C_3S i β - C_2S .

2.2.1 Kinetika hydratace dikalciumsilikátu

Hydratační reakce C_2S je oproti dalším slínkovým fázím výrazně pomalejší, což můžeme pozorovat v grafu (Obr. 5). Jedná se o čisté fáze. V případě klasického cementu nejsou fáze čisté, protože obsahují příměsi, čímž dochází k napnutí jejich mřížky, což zapříčiní rychlejší hydrataci.



Obr. 5: Rychlost hydratace čistých slínkových fází

Pro hydrataci C_2S je charakteristické výrazné prodloužení indukční periody, při které hydratace probíhá velmi pomalu. Následuje fáze urychlení hydratace a po dosažení jejího maxima (v řádu dní až týdnů) dochází k postupnému poklesu rychlosti hydratace.

2.2.2 Mechanismus hydratace dikalciumsilikátu

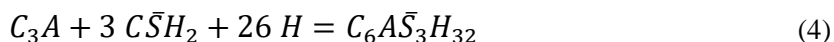
Mechanismus hydratace C_2S je velmi podobný hydrataci C_3S . Hlavním rozdílem je rychlost hydratace, kdy C_2S reaguje výrazně pomaleji. Produkt hydratační reakce C_2S je rovněž CSH gel (menší poměr C/S), který je velmi podobný CSH gelu vzniklému při hydrataci C_3S . Vedlejším hydratačním produktem je opět CH.

2.3 Hydratace trikalcialuminátu

Existuje několik modifikací C_3A , například kubická, která je stálá i bez stabilizace cizími ionty. Dále existuje orthorombická a monoklinická, které ke své existenci potřebují být dopovány cizími ionty (například kationtem sodným). Všechny tyto tři modifikace v čistém stavu hydratují podobným způsobem a v následujících kapitolách nebudou rozlišovány. Hydratace C_3A se rozlišuje dle přítomnosti síranu vápenatého ($CaSO_4$), který se do PC přidává právě kvůli ovlivnění velmi rychlé reakce C_3A s vodou. Proto v následující kapitole bude popsána hydratace C_3A pouze za přítomnosti $CaSO_4$.

2.3.1 Hydratace trikalciumaluminátu za přítomnosti síranu vápenatého

Hydratace za přítomnosti CaSO_4 (například ve formě sádrovce) výrazně snižuje množství hydratovaného C_3A v počáteční fázi hydratace. Hlavním produktem hydratace je ettringit (fáze aluminoferit trisulfátu- AFt- $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$). Jeho tvorba je uvedena rovnicí zobrazující počáteční a konečný stav.

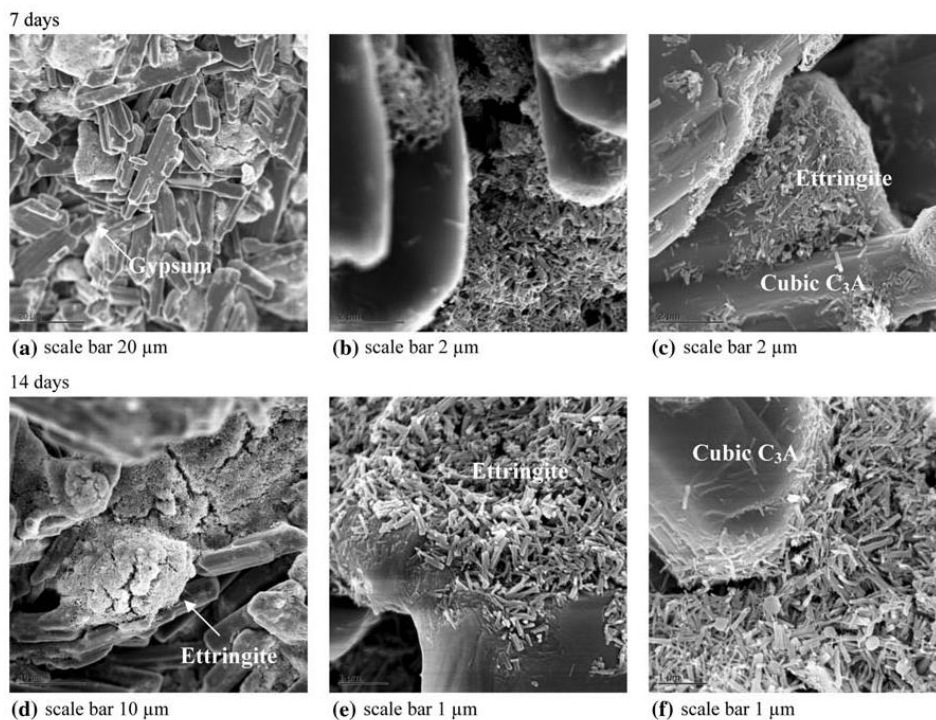


Kromě AFt může taktéž vznikat menší množství aluminoferit monosulfátu (AFm- $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$) a taktéž i hydratovaná fáze kalciumaluminátu C_4AH_{19} . Vznik menšího množství těchto fází je způsoben nerovnováhou mezi reaktivitou C_3A a rozpouštěním CaSO_4 . Během této fáze hydratace je uvolňováno značné množství tepla a po velmi rychlé počáteční fázi je hydratace výrazně zpomalena. Délka indukční periody je velmi závislá na množství a typu (dihydrát, hemihydrát a anhydrid) přítomného CaSO_4 . Opět existuje několik teorií, které se snaží vysvětlit prodloužení této periody. Jednou z nich je teorie, která předpokládá, že vrstva ettringitu na povrchu zrn C_3A se chová jako bariéra, skrze kterou hůře difunduje voda.

Jakmile dojde ke spotřebování veškerého dostupného množství CaSO_4 , tak dochází k navýšení rychlosti hydratace, a to až do dosažení maxima hlavního hydratačního píku. Přibližně v této fázi hydratace dochází k reakci dříve vzniklého ettringitu s C_3A (v případě kubického C_3A téměř nedochází v nasyceném roztoku síranů k dalšímu rozpouštění, v okamžiku spotřebování pevného sádrovce se C_3A začne znovu rozpouštět) a vodou, kdy produktem této reakce je stabilnější monosulfát.

Během spotřebovávání ettringitu se začíná vytvářet i hexagonální C_4AH_{19} , a to ve formě pevného roztoku s monosulfátem nebo ve formě krystalů.

Za pokojové teploty dojde téměř ke kompletní hydrataci C_3A během několika měsíců. Celkový čas hydratace je opět závislý na faktorech jako je vodní součinitel, teplota, množství CaSO_4 , či velikost zrn jednotlivých fází [12].



Obr. 6: Snímky ettringitu vzniklého z kubického C₃A za přítomnosti sádrovce po 7 a 14 dnech pořízené zobrazovací technikou SEM

3. Hydratace portlandského cementu

Po kontaktu PC s vodou dochází v materiálu k hydratačním reakcím a v materiálu dochází nejdříve k tuhnutí a následně tvrdnutí. Hlavními hydratačními produkty je amorfní C-S-H gel a hexagonální destičkovitý CH a ettringit. Tyto produkty jsou dále stálé. Hydratace PC se nejčastěji dělí do 5. stádií:

3.1 Preindukční perioda

Stádium preindukční periody je dáno rozpouštěním fází PC po kontaktu s vodou. Rozpouštění cementu je exotermní a dochází zde k intenzivnímu vývoji hydratačního tepla (Obr. 7 [13]). Při rozpouštění fází PC se uvolňují ionty do roztoku. Vývoj tepla se následně zpomaluje vznikem prvních hydratačních produktů, kterými je CSH gel a ettringit, jenž pokrývají zrna cementu a znemožňují přístup vody pro další rozpouštění cementových zrn (proto dojde ke zpomalení i když je krystalizace a srážení exotermickým procesem). Vývoj hydratačního tepla je uveden na Obr. 7 [13]

3.2 Indukční perioda

Z počátku indukční periody lze pozorovat výrazné snížení vývoje hydratačního tepla (Obr. 7). Zpomalení tohoto vývoje je dle jedné z teorií způsobeno vznikem vrstvy hydratačních produktů na povrchu částic PC. Rozpouštění zrn PC je tedy řízeno difúzí vody k zrnům PC. Na zpomalení

vývoje hydratačního tepla má vliv také postupné navyšování koncentrace kationtů vápenatých (Ca^{2+}) v záměsové vodě, což lze pozorovat na zvýšení pH. Zvýšení pH negativně ovlivňuje rozpustnost trikalciumpilokátu (C_3S).

Koncentrace Ca^{2+} se navyšuje až do vytvoření nasyceného roztoku. Důvod, proč nedochází k precipitaci CH je takový, že při rozpuštění C_3S vzniká CSH gel (kde množství C je přibližně 1,7 a 1,3 C zůstává v roztoku). Roztok se koncentruje až do nasyceného roztoku. V tento moment by mohl začít precipitovat CH, ale nedochází k tomu z důvodu potřeby vysoké energie k vytvoření nového povrchu. Proto se roztok Ca^{2+} musí přesytit natolik, aby došlo k překročení energetické bariéry pro vznik nového povrchu.

Během indukční periody vzniká menší množství ettringitu a může také docházet k flokulaci zrn.

3.3 Počátek tuhnutí

Počátek tuhnutí nastává ve fázi, kdy je koncentrace aniontů dihydrokřemičitých rozpuštěných v záměsové vodě natolik nízká, že se vytváří již pouze malé množství CSH gelu. Vznikem CH z přesyceného roztoku se vyčerpávají Ca^{2+} a $(\text{OH})^-$ ionty a klesá pH, čímž může docházet k opětovnému rozpouštění fázi PC. To se projeví postupným nárůstem hydratačního tepla (Obr. 7)..

Následně se hydratační rychlost zvyšuje. Tuhnutí materiálu je způsobeno novými vazbami, které zprostředkovávají hydratované silikátové a aluminátové fáze.

3.4 Tvrdnutí

Během fáze tvrdnutí dochází ke zpomalení hydratace PC a vyčerpávání aniontů $(\text{SO}_4)^{2-}$, což je způsobeno tvorbou ettringitu. Jakmile dojde vyčerpání aniontů $(\text{SO}_4)^{2-}$, tak se v okamžiku ztráty nasyceného roztoku začne znovu rozpouštět C_3A , jenž se s ettringitem transformuje na monosulfát. Což lze pozorovat na změně ve vývoje hydratačního tepla (ovlivnění jak novým rozpouštěním C_3A , tak i rekrystalizací na monosulfát) (Obr. 8).

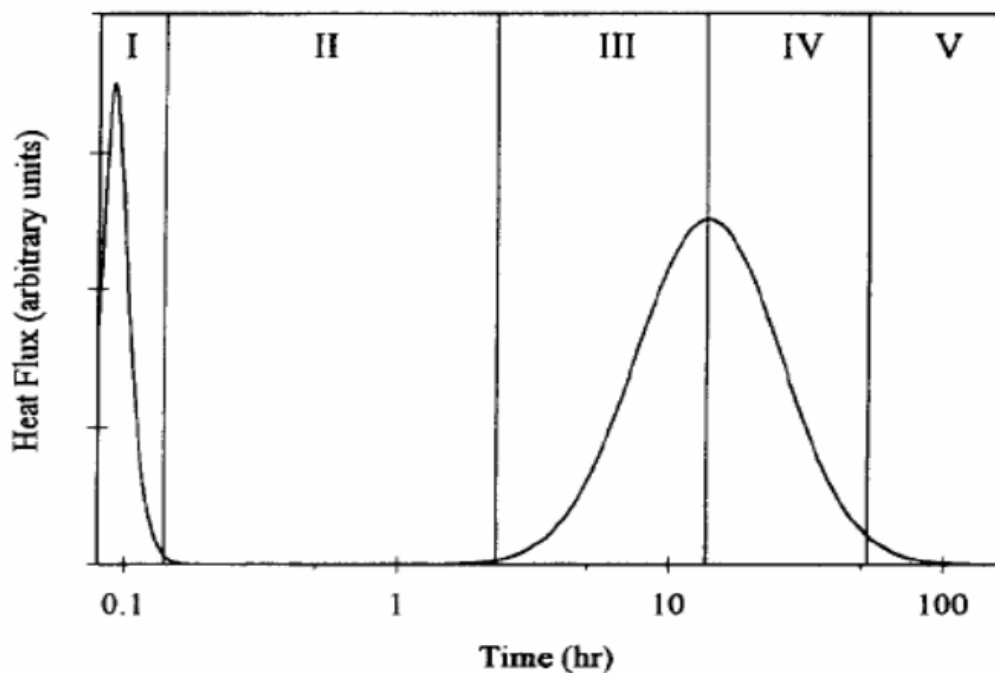
Při tvrdnutí dochází ke tvorbě vnějších hydratačních produktů, které vznikají v prvotních stádiích hydratace a dále rostou z cementových zrn. Mezi tyto produkty se řadí vláknitý CSH gel, jehličkovitý ettringit, destičky monosulfátu a krystalky CH.

3.5 Zpomalení hydratace

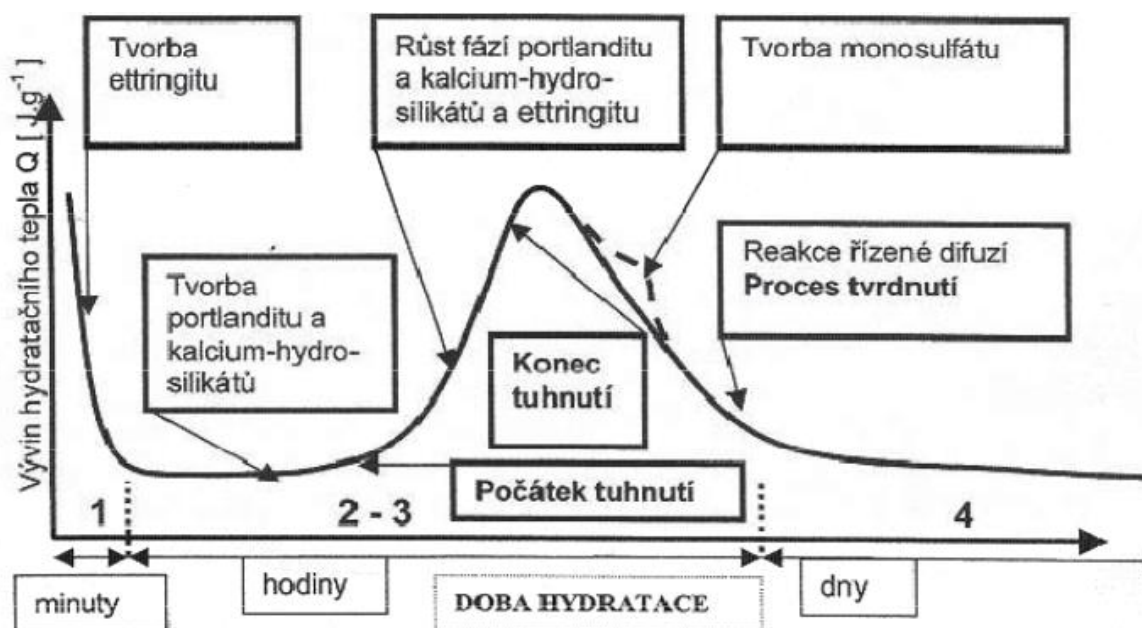
S přibývajícím množstvím hydrátů roste jejich vrstva na povrchu cementových zrn. S rostoucí tloušťkou dochází ke zpomalení hydratace, protože se řídicím dějem stává difúze vody skrze vrstvu hydratačních produktů k částečně nezreagovanému zrn.

Během této fáze vznikají vnitřní produkty hydratace, jenž označují kompaktní amorfnní hmotu hydratované cementové pasty.

Ukončení hydratace může být způsobeno úplnou hydratací veškerých zrn cementu, vytvořením vrstvy hydratačních produktů o takové tloušťce, že je difúze vody znemožněna nebo probíhá velmi pomalu. Poslední možností, je samozřejmě spotřeba veškeré dostupné vody v systému.



Obr. 7: Schéma hydratace cementu rozděleno na jednotlivé fáze [13]

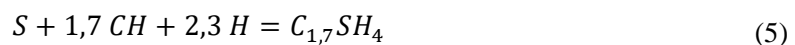


Obr. 8: Schéma hydratace cementu s důležitými částmi

4. Pucolánová reakce

Jak je uvedeno ve výše zmíněných kapitolách, tak během hydratace cementu dochází ke vzniku dvou hlavních hydratačních produktů. Prvním je ve vodě nerozpustný CSH gel a druhým je více rozpustný CH. Množství vzniklého CH se většinou pohybuje mezi 20–25 hm. % k celkovému množství hydratačních produktů. Struktura CH je hexagonální destičková a samotný CH, je zvláště v porovnání s CSH gelem, křehký a méně pevný. Trhliny se tedy jednodušeji šíří skrze oblasti obsahující krystaly CH, a hlavně skrze mezifázové rozhraní pasty a agregátu, což snižuje pevnost materiálu. Přítomnost CH však není pouze negativním faktorem, protože zajišťuje dlouhodobě alkalické prostředí, který zabraňuje/zpomaluje korozi například ocelové výztuže [14] [15].

Jak bylo zmíněno na přítomnost CH je výhodná kvůli zajištění dlouhodobé alkalinity. Ale CH zároveň není nositelem pevností a při své poměrně vysoké koncentraci v hydratovaném cementu je možné snížením jeho obsahu vytvořit dodatečný CSH gel při zachování alkalinity (cílem je nechat zreagovat pouze část CH). Snížení množství CH lze zajistit pucolánovou reakcí, jejíž obecný mechanismus v případě přítomnosti amorfního SiO_2 je uveden v rovnici (rovnice 5). Během pucolánové reakce dochází k reakci pucolánových materiálů, které obsahují SiO_2 v amorfním stavu, s CH a vodou za vzniku nového CSH gelu (typově podobný jako u hydratace cementu). Během pucolánové reakce tedy dochází k rozpouštění CH krystalů (CH se chová jako chemický nosič vody-tedy vnitřně ošetřující přísada) a na úkor tohoto úbytku vzniká nový CSH gel (Obr. 9.), který zhutňuje cementovou matici. Oba tyto efekty způsobují navýšení mechanických vlastností materiálu. Při využití SF zároveň dojde ke snížení permeability, a proto nemohou migrovat ionty, čímž je výrazně zpomalena koroze ocelové výztuže (obsah CH tak může být velmi nízký) [16].



4.1 Pucolánové materiály

Pucolánové materiály-pucolány jsou křemičité nebo hlinito-křemičité látky. Tyto látky netvrdnou při smíchání s vodou, ale například za přítomnosti rozpuštěného hydroxidu vápenatého a předpokladu, že jsou pucolány jemně pomlety, dochází ke tvorbě hydratačních produktů C-S-H popřípadě C-A-H fáze. Zmíněné fáze pak fungují jako nositelé pevnosti.

Pucolány obecně obsahují aktivní SiO_2 a Al_2O_3 , dále se v nich může vyskytovat Fe_2O_3 , další oxidy a menší množství chemicky vázané vody [17].

Mezi pucolánové materiály se řadí popílky, křemičitý úlet (SF), metakaolin, sopečná skla, křemelina, spongility, radiolity ale i popel ze spalování biomasy [14].

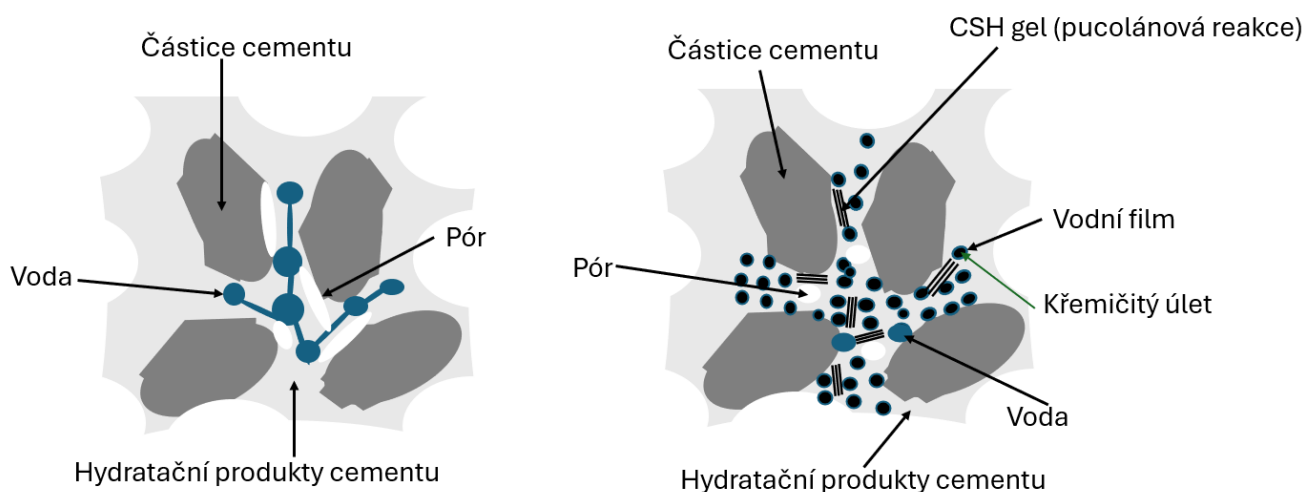
4.1.1 Křemičitý úlet

Křemičitý úlet, taktéž mikrosilika, se řadí mezi pucolánové materiály a je vedlejším produktem vznikajícím při redukcí křemene uhlím v elektrické obloukové peci při výrobě křemičitých nebo ferrokřemičitých slitin. Jedná se o velmi jemné, kulovité částice, jejichž přibližná velikost je 0,1–0,2 μm a měrný povrch 10–20 m^2/g . Hlavní frakcí SF je amorfni SiO_2 a tvoří přibližně 90–98 % křemičitého úletu. Mezi další složky vyskytující se v SF patří Al_2O_3 , Fe_2O_3 a elementární uhlík i křemík. Mimo amorfni fázi se v SF taktéž může vyskytovat fáze krystalická, a to SiO_2 ve formě cristobalitu.

Jemné částice jako je například SF (nejedná se o pucolány) se využívají z důvodu zaplnění prostoru mezi hrubšími částicemi (Obr. 9), což navyšuje pevnosti materiálu (filler efekt).

Kromě vyššího zaplnění prostoru SF také zkracuje dobu indukční periody tím, že odčerpává ionty Ca^{2+} , čímž může dojít dříve k opětovnému rozpouštění PC [18].

Mikrosilika svojí velikostí, kdy je sférická částice průměrně 50x menší než částice cementu, zaplňuje prostor mezi částicemi PC. Tím snižuje dostupný prostor pro vodu a zároveň odčerpává ionty a zabraňuje tak nasycení roztoku, čímž může dále probíhat rozpouštění fází cementu. Z důvodu zaplnění prostoru mezi částicemi PC je mezičásticová vzdálenost snížena i před vytvořením chemických vazeb mezi částicemi PC vlivem hydratačních reakcí. Se snížením dostupného prostoru mezi částicemi PC se rovněž snižuje prostor, který je nutné vyplnit hydratačními produkty. Čím menší tento prostor je, tím rychleji dochází k jeho zaplnění hydráty, a proto má výsledné propojení vyšší pevnost a celková pevnost materiál se rovněž zvyšuje [15] [19].



Obr. 9: Schématické zobrazení vlivu SF na zaplnění prostoru a disperzi vody

U takto jemných částic jako je například SF, je nutné zohlednit aglomeraci částic způsobenou Van der Waalsovými silami. Vlivem aglomerace totiž může dojít ke snížení stupně hydratace,

protože dochází vlivem uhlíkového rezidua s nízkým kontaktním úhlem k nezachycení vody, čímž vzniká suché místa ve shluku částic (nemůže prohydratovat) a zároveň dochází ke změně distribuce částic, která se odkloní od optima. Aglomerací částic rovněž dochází k nárůstu viskozity čerstvého betonu [20].

Ovlivnění viskozity čerstvého betonu přítomností SF je způsobeno dvěma faktory. Prvním faktorem je navýšení zaplnění prostoru, což snižuje množství vody potřebné pro zaplnění mezer mezi částicemi a rovněž zvyšuje množství přebytečné vody. Tato přebytečná voda pak tvoří film o vyšší tloušťce, který pokrývá povrch pevných částic. Vodní film na povrchu pevných částic funguje jako lubrikant a zvyšuje tak zpracovatelnost směsi.

Druhý faktor zpracovatelnost směsi naopak snižuje. Tento faktor je způsoben zvýšením měrného povrchu, protože s vyšším povrchem částic, které voda musí obalit, se snižuje tloušťka vodního filmu a zpracovatelnost se zhoršuje.

Z těchto důvodů je patrné že to, který faktor převládá, je dáno množstvím přítomného SF. Obecně lze tedy říci, že zpracovatelnost směsi klesá se zvyšujícím se obsahem SF. Pro maximální využití pevnostního příspěvku SF je nutná přítomnost SP, který zabraňuje aglomeraci SF, a také částečně zamezuje adsorpci vody na povrch částic SF. Pro dispergaci SF je možné využít ultrazvuku, jenž disperguje částice SF ve vodné suspenzi před smícháním s cementem a dalšími složkami [17] [21] [22].

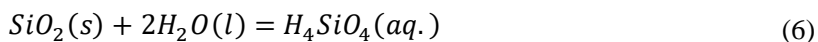
Množství SF ve vysokopevnostním betonu se nejčastěji volí mezi 5-15 % ke hmotnosti PC. Pokud je obsah SF vyšší než 15 %, tak již nedochází k navýšení pevnosti výsledného materiálu, roste cena a navyšuje se potřebné množství vody k zajištění dobré zpracovatelnosti. [23].

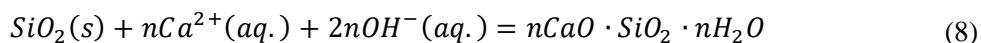
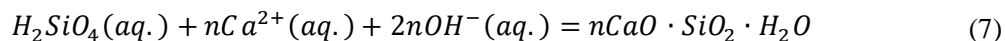
Cementový materiál obsahující SF je ovlivněn vyšším zaplněním prostoru a k tomu také pucolánovou reakcí SF. V počátečních fázích převládá navýšení pevnosti materiálu z důvodu vyššího zaplnění prostoru, a naopak v pozdějších fázích narůstá význam pucolánové reakce přeměnou CH na CSH, který má malou vláknitost (snižuje náchylnost k lokální koncentraci napětí a vzniku mikrotrhliny) [24].

4.1.2 Mechanismus pucolánové reakce křemičitého úletu

Jak již bylo zmíněno, tak SF obsahuje velké množství amorfního (aktivního) SiO_2 , který může reagovat s rozpuštěným CH za tvorby CSH gelu typově podobného jako při hydrataci cementu [25].

Nejdříve nastává rozpouštění SF v alkalickém prostředí (některé prameny uvádějí hodnotu $\text{pH} > 12$ [26]), kdy vzniká nasycený roztok kyseliny orthokřemičité (rovnice 6). Následně dochází k chemické adsorpci iontů Ca^{2+} a OH^- silanolovými skupinami křemičitého gelu a vzniká CSH gel (rovnice 8). Kde n je poměr CaO/SiO_2 [25] [27] [28].





4.2 Pucolánová aktivita

Jelikož je velké množství pucolánových materiálů, které se vzájemně liší svým chemickým složením, je nutné použít testy k charakterizaci a klasifikaci jednotlivých materiálů. Během pucolánové reakce nastávají jak fyzikální, tak i chemické změny v materiálu. Tyto změny je možné zaznamenat a použít k charakterizaci pucolánů. V následujících kapitolách budou popsány testy pro systém obsahující cement s pucolánovým materiálem [29].

4.2.1 Použití indexu pevnostní aktivity

Silový aktivní index (SAI) je základní metodou fyzikálního určení pucolánové aktivity. Metoda je založena na podílu hodnot pevností v tlaku materiálu obsahujícího pucolánový materiál s cementem a materiálu obsahující pouze cement dle rovnice:

$$SAI = \frac{R_1}{R_2} \cdot 100 \quad (9)$$

Kde R_1 je pevnost v tlaku po 28 dnech směsi cementu a pucolánového materiálu v MPa a R_2 je pevnost v tlaku čistého cementu po 28 dnech v MPa

SAI zohledňuje aktivitu materiálu k nahrazení cementu. Pokud je poměr vyšší než 0,75 (dle ASTM), tak lze materiál označit jako pucolánově aktivní [30].

Předchozí vztah je použitelný spíše z praktického hlediska. Nedokáže však určit nezávislý příspěvek pucolánu k celkové pevnosti. Záleská a další zavedli nový parametr zvaný pucolánový efektivní koeficient (PEC). Pokud je $PEC < 0$, tak pucolán nemá žádnou aktivitu a funguje tedy pouze jako plnivo. Pokud je naopak $PEC > 0$, tak je pucolánová aktivita přidaného materiálu vyšší než PC. Čím vyšší je hodnota PEC, tím vyšší je pucolánová aktivita [31]. Vztah výpočtu PEC je uveden v následující rovnici:

$$PEC(x) = \frac{f_c(Px) - \left(1 - \frac{x}{100}\right) \cdot f_c(R)}{f_c(R) \cdot \frac{x}{100}} \cdot 100 \quad (10)$$

Kde f_c je pevnost v tlaku, x je obsah pucolánu ve směsném cementu v hm. procentech, Px je pasta připravená ze směsného cementu obsahující $x\%$ pucolánu jako nahrazení cementu, R je referenční pastou obsahující pouze cement

Tato metoda je praktická, získává spolehlivé výsledky a v případě koeficientu PEC dokáže stanovit vliv pucolánového materiálu. Nevýhodou, kromě délky samotného měření je to, že nerozlišuje příspěvky k pevnosti vlivem filler efektu, seeding efektu a samotného pucolánového efektu [29].

4.2.2 Použití izotermické kalorimetrie

Stejně, jako hydratace cementu, je i pucolánová reakce exotermním procesem. Výhodou izotermické kalorimetrie je skutečnost, že vypovídá jak o fyzikálních, tak i chemických procesech [32].

Při přidání pucolánových materiálů k cementu zůstává zachováno rozdělení hydratace na 5 stádií (kapitola). Avšak rozdíly ve vývoji hydratačního tepla existují. Bylo pozorováno, že v indukční fázi rovněž dochází ke spotřebování CH vlivem pucolánové reakce, což má za následek snížení koncentrace Ca^{2+} . A proto se mohou cementová zrna dříve rozpouštět [33]. Celkové uvolněné teplo v prvních dnech od začátku hydratace závisí na množství přítomného SF. Při nahrazení 10 % PC dochází ke zvýšení celkového hydratačního tepla vlivem pucolánové reakce. Kdy při vyšším nahrazení již velmi záleží na době měření, protože pucolánová reakce probíhá dlouhodobě (tudíž i vývoj celkového tepla probíhá delší dobu) [34].

Existuje více metod ke stanovení pucolánové aktivity a některé již byly popsány v předchozích i následujících kapitolách. Bohužel tyto metody spojuje nevýhoda v tom, že jejich výsledky často nekorelují s pevnostmi v tlaku. Proto byla vyvinuta metoda označena jako R³ (rapid, relevant and reliable). Metodu lze provést za použití izotermické kalorimetrie, kdy je pucolán vložen do systému obsahující vodný roztok $Ca(OH)_2$ a vzorek je vložen do kalorimetru při 40 °C. Po 7 dnech je možné kromě samotného kalorimetrického měření provést i další zkoušky-například termické analýzy [35] [36].

4.2.3 Použití termické analýzy

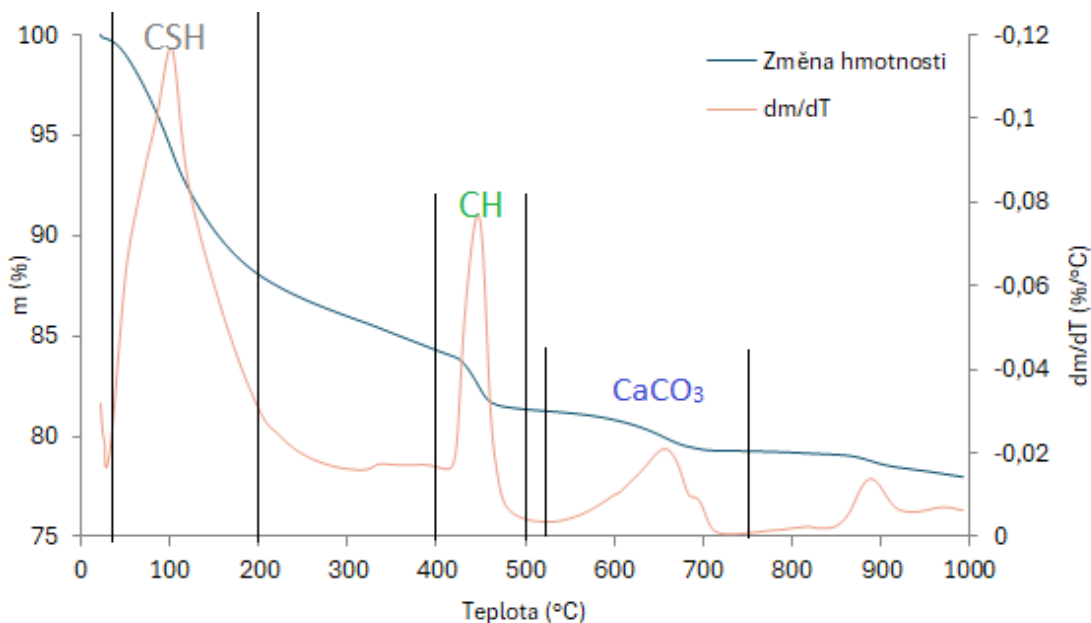
Z důvodu pucolánové reakce dochází v materiálu ke vzniku (podle typu pucolánu) CSH (pucolán obsahuje amorfní SiO_2), CAH gelu (pucolán obsahuje amorfní Al_2O_3) nebo CASH gelu (pucolán obsahuje jak amorfní SiO_2 , tak i amorfní Al_2O_3). Z dat získaných termickou analýzou lze pozorovat tři základní změny ve hmotnosti vlivem tepelného rozkladu.

První ze změn, vyskytující se v teplotním rozmezí 40–200 °C, se pojí se ztrátou vázané vody v hydratačních produktech (CSH a CAH gel, ettringit a monosulfát a další) taktéž fyzikálně vázané vody v kapilárních pórech a samozřejmě i volné vody. Druhou hmotnostní změnou je dehydroxylace CH probíhající v teplotním rozmezí 400–500 °C. Třetí hmotnostní změnou je dekarbonatace, která probíhá v teplotním rozmezí 550–750 °C (dle velikosti krystalů-pokud jsou krystaly větší, tak se posouvá i teplotní interval k vyšším teplotám, záleží i na koncentraci CO₂ v okolní atmosféře). Celkové hlavní úbytky hmotnosti lze pozorovat v obecném grafu (Obr. 10.) [37].

Pucolánovou aktivitu lze stanovit dle množství úbytku hmotnosti probíhající v teplotním rozmezí 400–550 °C (nastává dehydroxylace CH). Čím vyšší je hmotnostní ztráta v rozmezí těchto teplot, tím je pucolánová aktivita použitého materiálu nižší (pucolán nedokázal spotřebovat vyšší množství CH). Tento předpoklad (v případě SF) je však výrazně ovlivněn možnou karbonatací CH na uhličitán vápenatý [38]. Množství spotřebovaného CH lze vypočítat dle následující rovnice:

$$CH (\%) = (\%W_{CH}) \frac{M_{CH}}{M_{H_2O}} \quad (11)$$

Kde % W_{CH} je procentuální úbytek hmotnosti v teplotním rozmezí 400–500 °C a M jsou molekulové hmotnosti CH a vody

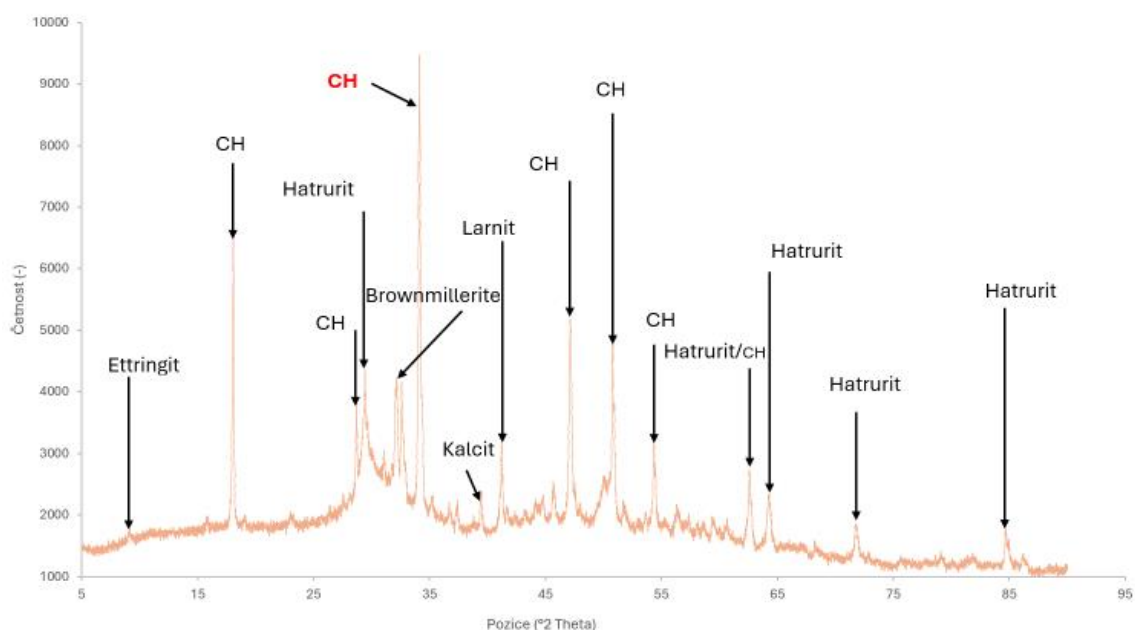


Obr. 10: Schématické zobrazení dějů probíhajících při termické analýze hydratovaných cementů

4.2.4 Použití difrakční analýzy

Využití rentgenové difrakce (X-Ray diffraction-XRD) poskytuje několik výhod. První z nich je kratší doba měření (srovnatelná s TGA) a to, že je metoda vhodná ke stanovení krystalického podílu i amorfního podílu jako celku (při použití vnitřního standartu) [39].

Použití XRD ke zhodnocení pucolánové aktivity je založeno na pozorování snížení intenzity píku CH (čím více klesá plocha píku CH-Rietveldova analýza, tím vyšší je pucolánová aktivita). Charakteristické píky CH lze pozorovat v grafu (Obr. 11 [40]). Nevýhoda hodnocení pucolánové aktivity použitím XRD je dána vyšším množstvím píků patřícím velkému množství hydratačních produktů. Druhým problémem je opět možná karbonatace CH, čím se sníží pík CH, a to by mohlo vést ke špatnému vyhodnocení, které by udávalo pucolánovou aktivitu vyšší, než by byla ve skutečnosti [39].



Obr. 11: Schématické zobrazení získaných difrakcí hydratovaného cementu při použití difraktometrie

5. Druhy betonů týkající se práce

Beton je světově nejvíce užívaným konstrukčním materiálem. To je dáno poměrně jednoduchým získáním potřebných materiálů, jejich zpracováním a vlastností čerstvého betonu, který z tekuté formy přechází do pevného stavu. Dle normy ČSN EN 206 + A2 je beton materiálem ze směsi cementu, hrubého a drobného kameniva, vody s přísadami a příměsemi [41] [42].

V přechozím odstavci byl popsán běžný beton anebo také beton normálních pevností. Tento typ betonu však již nesplňuje navyšující se požadavky, a proto byly navrženy další druhy betonů, popřípadě cementových kompozitů, jejichž vlastnosti jsou nadřazené betonu normálních pevností [43].

Mezi tyto materiály se řadí vysokopevnostní beton (high-strength concrete-HSC), vysokohodnotný beton (high-performance concrete HPC) a z těchto typů nejnovější ultravysokohodnotný beton (ultra-high performance concrete). Rozdíl mezi HSC a HPC je v tom, že HSC má jako základní vlastnost, kterou musí splňovat, pevnost v tlaku (u obou typů se udává pevnost v tlaku po 28 dnech nad 55 MPa). Zatímco HPC kromě mechanických vlastností musí splňovat i další parametry, kterými jsou zpracovatelnost, estetika, chemická odolnost a další. Základní vlastnosti druhů betonů jsou uvedeny v následující tabulce: [43]

Tabulka 1:Obecné vlastnosti druhů betonů týkající se práce

Beton	zkratka	Pevnost v tlaku (MPa)	vodní součinitel (-)	+Zpracovatelnost
Beton normálních pevností	CC	20–50	0,45–0,65	nespecifikováno
Vysokopevnostní	HSC	55–100	Nespecifikováno	nespecifikováno
Vysokohodnotný	HPC	55–100	<0,4	455–810 (slump flow)
Ultra-vysokohodnotný	UHPC	>100	0,2–0,3	>260 (flow table without drops)

Dalším z požadavků je parametr související s životním prostředím. Jedná se o index intenzity pojiva, jenž udává množství pojiva potřebné pro poskytnutí jednotky měřené veličiny (například pevnosti v tlaku). Důvodem je ekologická výhoda v tom, že dochází ke snížení spotřeby cementu k zachování stejné pevnosti v tlaku.

6. Vysokohodnotný beton

Vysokohodnotný beton se odlišuje od betonu normálních pevností již v jeho základní charakteristice, kdy HPC nabývá vyšší pevnosti v tlaku (Tabulka 1).

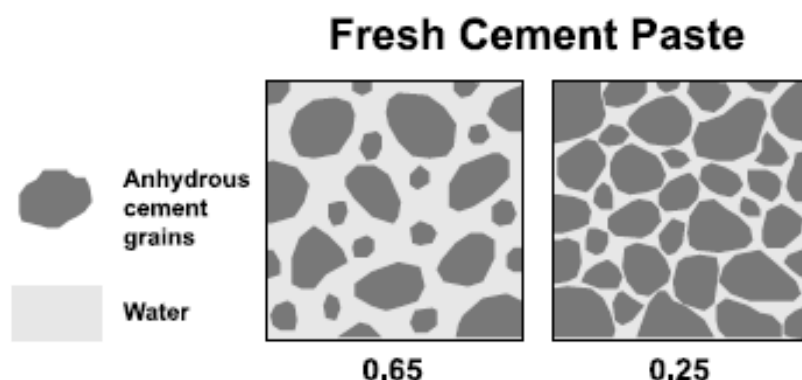
Jedním z důvodů vyšší pevnosti v tlaku je použití menšího množství vody, tedy snížení vodního součinitele (Tabulka 1) [44], které je možné díky použití superplastifikátorů (SP). Druhou možností navýšení pevnosti materiálu je snížení pórovitosti.

6.1 Vodní součinitel vysokohodnotného betonu

Vodní součinitel je jednou z charakteristik jakéhokoliv betonu. Obecně platí, že se snižujícím se se vodním součinitelem roste pevnost betonu (za předpokladu, že je přítomen dostatek vody k hydrataci). Vodní součinitel se vypočítá jako podíl hmotnosti vody ke hmotnosti pojiva a výpočetní vztah je uveden v následující rovnici:

$$w = \frac{v}{b} \quad (12)$$

Důvod, proč nižší vodní součinitel navyšuje pevnosti je takový, že vodní součinitel ovlivňuje velikost prostoru mezi zrny cementu v čisté cementové pastě. Čím menší je prostor mezi částicemi cementu, tím dříve hydráty tento prostor zaplní a tím pevnější tyto vazby jsou (klesá i velikost pórů) [45] [46].



Obr. 12: Efekt snížení vodního součinitele na velikost prostoru mezi zrny cementu čerstvé cementové pasty

6.2 Složky vysokohodnotného betonu

Pro přípravu HPC je důležitý výběr základních složek. Jednotlivé složky (kromě vody) a jejich požadované vlastnosti jsou uvedeny v následujících kapitolách.

6.2.1 Cement

Pro výrobu HPC je výběr optimálního typu cementu prvním rozhodnutím, které musí být učiněno. Hlavními kritérii je vývoj pevností a reologické vlastnosti čerstvého betonu.

Jemnost cementu je důležitým parametrem, protože se zvyšující se jemností cementu se navyšuje počáteční vývoj pevností, ale může se jimi zhoršit reologie čerstvého betonu [47] [48].

Dále bylo pozorováno, že se zvyšujícím se obsahem C_3A (z důvodu rychlé hydratační reakce) se zhoršuje reologie čerstvého betonu, a proto je výhodnější používat cement s nižším obsahem C_3A . V případě přítomnosti C_3A je nutné sledovat i obsah rozpustných síranů a alkálií, které přispívají ke strukturním změnám C_3A [49].

Velmi důležitý je obsah silikátových fází C_3S a C_2S , které jsou zodpovědné za počáteční (hlavně C_3S) a konečné pevnosti. Kdy s vyšším obsahem C_3S se zvyšují počáteční pevnosti a zvyšuje se vývoj hydratačního tepla, a naopak s vyšším obsahem C_2S rostou konečné pevnosti a vývoj hydratačního tepla je nižší [50] [51].

6.2.2 Kamenivo

Dle studií je prokázáno, že výběr typu, tvaru a velikosti kameniva pro HPC je ještě důležitější, než je tomu u betonu normálních pevností [52] [53] [54].

Pokud jsou požadovány vyšší pevnosti, tak je důležitější výběr drceného hrubého kameniva. Pro HPC je často využíváno dioritu, gabra, čediče, žuly, syenitu a dalších. Z hlediska pevností je výhodnější, aby kamenivo bylo spíše kulovité nebo kubické spíše než destičkovité či tyčinkovité (horší mechanické vlastnosti spojené s anizotropií těchto tvarů). Pro reologii čerstvého HPC jsou kulovité částice kameniva rovněž výhodnější. Z hlediska volby maximální velikosti zrna hrubého kameniva je potřeba zohlednit možné defekty, které jsou přítomny již v samotných zrnech. Proto přirozeně dochází k tomu, že menší zrna mají vyšší pevnosti než zrna větších rozměrů. Avšak s vyšším rozměrem zrna klesá množství potřebné vody.

Kombinací těchto faktorů se nejčastěji volí maximální velikost hrubého kameniva v rozmezí 10–12 mm.

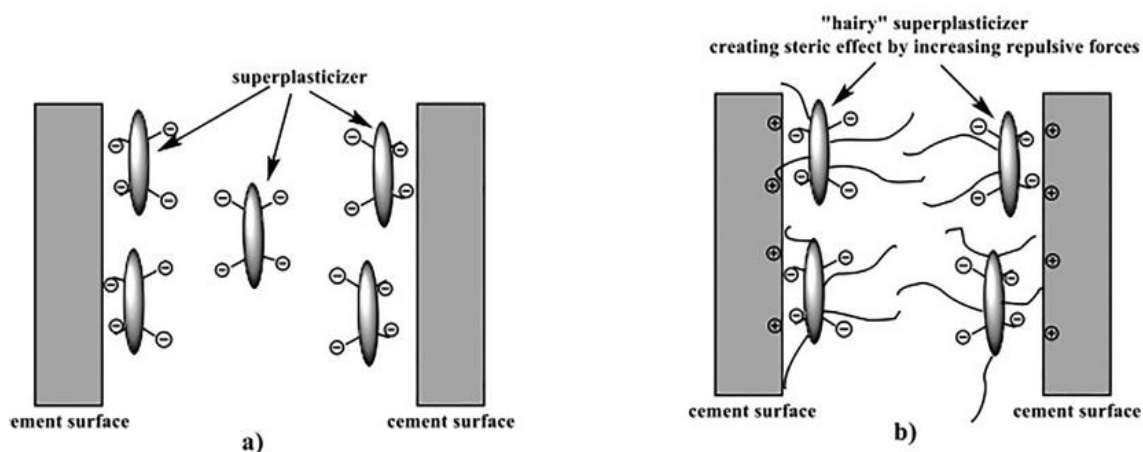
V případě drobného kameniva se využívá normovaných písků, jemně mletých křemičitých mouček, jemně mletého vápence i latentně hydraulických látek mezi které se řadí popílků, křemičité úlety a další. Jednotlivé efekty drobného kameniva/mikrokameniva jsou popsány v přechozích kapitolách (kapitola mirkosilika).

6.2.3 Superplastifikátory

Optimální disperze cementových částic je zásadní pro vhodnou zpracovatelnost betonu a rovněž pro snížení množství potřebné vody, což lze zajistit přidáním SP. Celkově by přítomnost SP měla ovlivňovat kromě výše zmíněných vlastností také čas tuhnutí a mechanické vlastnosti [55] [56].

Funkce SP pro ovlivnění dříve zmíněných vlastností je založena na zpomalení aglomerace částic cementu. Toho může být dosaženo několika způsoby. První z nich funguje na elektrostatickém principu, který je založen na adsorbování molekuly SP na částici cementu (díky přítomnosti Ca^{2+} na mezifázi cementové částice a okolního roztoku), kdy kvůli negativnímu náboji na SP dojde ke snížení přitažlivých sil mezi částicemi cementu (Obr. 13). Nově vzniklá vrstva SP na povrchu cementu svým nábojem zabraňuje aglomeraci zrn, ale zároveň také snižuje difúzi Ca^{2+} k cementu, čím je prodloužen čas tuhnutí.

Druhým a také novějším způsobem omezení aglomerace je typ SP fungující na principu sterického bránění. Používají se polymery, na kterých jsou naroubované postranní řetězce, které mají schopnost se prolínat, a to zvyšuje odpudivé síly. Tento typ SP funguje na principu sterického či entropického efektu (Obr. 13) [56].



Obr. 13: Schématické zobrazení efektu elektrostatického a sterického bránění superplastifikátorů

Typy SP lze kromě výše zmíněného principu ovlivnění rozlišovat také jejich chemickým složením. Mezi základní typy SP patří melaminové, naftalenové a polykarboxylátové SP. Při samotném použití SP se často využívá kombinace SP k zajištění optimálních vlastností [44] [55].

1.4.3.1 Superplastifikátory na bázi polykarboxylátů

Použití polykarboxylátů jako SP je hojně využíváno kvůli jejich vysoké schopnosti snižovat množství potřebné vody. Do této skupiny se řadí, kromě polykarboxylátů, také karboxyétery a polyakryláty. Společným znakem je tedy karboxylátová skupina (COOH) [44].

Hlavní výhodou oproti jiným typům SP je kromě schopnosti snížit množství potřebné vody pro zachování zpracovatelnosti a také to, že neprodlužují dobu tuhnutí při přidání v malých dávkách [57].

Výhodou je také možnost měnit složení funkčních skupin, délku a typ postranních řetězců a délku hlavního řetězce. Bylo pozorováno, že s vyšší koncentrací karboxylových skupin se urychluje rychlost adsorpce na povrch cementu (rychlejší počáteční disperze) ale je zde horší udržení (retence) konzistence čerstvého betonu. Dále je známo, že SP s vyšší délkou postranních řetězců navyšuje schopnost disperze cementových zrn a hydratace se proto zpomaluje s klesající délkou těchto řetězců [57].

Princip fungování polykarboxylátových SP je kombinací elektrostatického odpuzování a sterického efektu. Udává se, že anionty na struktuře polykarboxylátu (může se jednat o karboxylátové, silanolové, síranové a fosforečnanové skupiny) se chovají jako kotvy, které se adsorbují na povrch cementových zrn a díky svému zápornému náboji zajišťují elektrostatické odpuzování. Sterický efekt naopak způsobují boční řetězce. Kombinace těchto dvou efektů je synergická [57].

Nevýhodou je citlivost polykarboxylátů, a to zejména polykarboxyléterů na přítomnost síranových iontů. Aby SP plnil svoji funkci, tak musí být naadsorbovaný na pevnou částici.

V případě přítomnosti síranových aniontů dochází k adsorpčnímu soupeření, kdy se anionty síranové mohou naadsorbovat dříve a zablokovat tak místa pro adsorpci SP. Některé studie rovněž upozorňují aglomeraci SP na bázi polykarboxylátů při vyšší koncentraci síranových iontů. Použitím polykarboxylátu obsahujícím maleinanhydridové, fosforečnanové a silanové skupiny dochází k menšímu ovlivnění síranovými ionty (vyjmenované skupiny mají vyšší adsorpční kapacitu než samotné karboxylové skupiny) [57] [58] [59].

7. Vysokohodnotný cementový kompozit

Vysokohodnotný cementový kompozit (HPCC) je podobný HPC, ale liší se v některých parametrech. Obecně se jedná o kompozit, jehož matricí je cement s dalšími pojivky (např. latentně hydraulické látky) a výztuže. Obecně je složen z cementu, křemičitého úletu, práškového plniva (křemičité/vápencové moučky), jemného kameniva (písku, kde maximální velikost zrna je 0,6 mm) a s vodním součinitelem nižším než 0,2. Kvůli zamezení křehkého lomu se přidávají krátká ocelová nebo polymerová vlákna v přibližném množství 1,5–2,5 obj. %. Kvůli anizotropnímu chování vláken je nutné zhodnotit jejich orientaci v souvislosti s finálním použitím kompozitu [60] [61]. Zásady výběru složek, které byly popsány v kapitolách pojednávající o HPC lze použít i v kontextu HPCC.

Experimentální část

8. Použité složky pro přípravu vzorků

Pro přípravu past, kde pojivem byl cement s SF byly použity následující složky:

- Cement bílý Aalborg CEM I 52,5 R
- Mikrosilika RW--Füller Q1
- Superplastifikátor MasterGlenium ACE 446
- Oxid vápenatý
- Hydroxid vápenatý
- Mravenčan vápenatý
- Dusičnan vápenatý (tetrahydrát)
- Chlorid vápenatý
- Destilovaná voda

8.1 Cement bílý Aalborg CEM I 52,5 R

Jako hlavní složka pojivového systému byl použit Dánský bílý PC Aalborg 52,5 R. Ze značení je patrné, že se jedná o cement s rychlým nárůstem pevností. Základní vlastnosti tohoto typu cementu jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 2). Jedná se o síranovzdorný cement s nízkým obsahem C_3A . Dále se vyznačuje nízkým obsahem alkálií a šestimocného chromu. Fázové složení slínku je uvedeno v tabulce (Tabulka 3).

Důvod výběru tohoto typu cementu je uveden teoretické části práce (kapitola 6.2.1) Vlastnosti jsou uvedeny v technickém listu [62].

Tabulka 2: Základní vlastnosti použitého cementu

Fyzikální vlastnosti	Pevnost v tlaku (MPa)	1 den	24
		2 dny	44
		28 dní	72
	Počátek tuhnutí	Min	135
Chemické vlastnosti	Měrný povrch	m^2/kg	400
	Obsah SO_3	%	2,1
	Obsah alkálií jako Na_2O	%	$\leq 0,3$
	Obsah C_3A	%	5
	Ztráta žíháním	%	1,1

Tabulka 3: Fázové složení použitého cementu

Fáze	Obsah (%)
C ₃ S	73
C ₂ S	16
C ₃ A	5
C ₄ AF	1

8.2 Mikrosilika RW—Füller Q1

Jako druhá část pojivového systému byl použit SF, a to mikrosilika RW-Füller Q1. Důležité vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce a další vlastnosti jsou uvedeny v technickém listu [63]. Důvod použití mikrosiliky je uveden v teoretické části (**teorie**).

Tabulka 4: Složení a základní vlastnosti použitého křemičitého úletu

SiO ₂ (%)	Chemické vlastnosti							ztráta žiháním (%)
	SiC (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	
97	0,5	0,2	0,15	0,25	0,05	0,45	0,03	0,8

Fyzikální vlastnosti		
bělost (-)	spec. povrch (m ² /g)	velikost prim. částic (μm)
72–82	16–20	0,1–0,3

8.3 Superplastifikátor MasterGlenium ACE 446

Pro snížení množství potřebné vody byl použit SP na bázi polykarboxylátetheru, jehož obchodní název je Masterglenium ACE 446. Důvod využití tohoto typu SP je uveden v teoretické části diplomové práce. Vlastnosti SP jsou uvedeny v technickém listu [64].

8.4 Použité sloučeniny obsahující vysoké koncentrace vápenatých iontů

- Oxid vápenatý
- Hydroxid vápenatý
- Mravenčan vápenatý
- Dusičnan vápenatý (CN)
- Chlorid vápenatý

9. Použité přístroje a zařízení

- **Izotermický kalorimetr TAM Air (TA Instruments)**
- **Ultrazvuková vana**
- **Kitchenaid Artisan 5KSM150**
- **Vibrační stůl**
- **Hydraulický lis pro testování mechanických vlastností Betonsystem Desttest 3310**
- **SDT 650 (termická analýza)**
- **Empyrean (difraktometrie)**
- **Zeiss EVO LS 10 (SEM)**

10. Příprava vzorků cementových past

Jako pojivo byl zvolen systém cement a SF, kde množství SF bylo zvoleno jako 15% náhrada hmotnosti cementu.

Veškerým analýzám předcházela výběr optimálního vodního součinitele pro systém cement, SF, voda. Jako vhodný vodní součinitel byla po měření na izotermickém kalorimetru zvolena hodnota 0,4. Vzájemné poměry všech složek zůstaly zachovány při všech použitých analýzách.

10.1 Příprava vzorků cementových past pro izotermickou kalorimetrii

Samotnému měření na kalorimetru předcházela výběr vhodné doby pro dispergaci SF ve vodné suspenzi v ultrazvukové vaně. Jako vhodný čas optimální pro časovou stabilitu suspenze byla zvolena 1 hodina.

Množství přidávaných sloučenin obsahující vysoké koncentrace Ca^{2+} bylo zvoleno dle teorie na 0,5; 1,0; 2,0 a 4,0 hm. % Ca^{2+} k celkové hmotnosti pojivového systému (cement + SF). Hmotnosti přidávaných sloučenin byly přepočítány dle poměrů molárních/molekulárních hmotností.

- Bylo naváženo potřebné množství potřebné množství SF a vody pro přípravu suspenze (Tabulka 5)
- Dále bylo přidán SP a suspenze byla manuálně homogenizována
- Poté byl vzorek umístěn do ultrazvukové vany po dobu 1 hodina
- Následně byl vzorek přesunut do sušárny s nastavenou teplotou 25 °C a ponechán 30 min k temperaci
- Po temperaci byl k suspenzi přidán předem zvážený cement, popřípadě cement se sloučeninami obsahující vysoké koncentrace Ca^{2+}
- Vzniklá pasta byla důkladně homogenizována
- Z pasty byla odebrána přibližně 1/10 hmotnosti pasty a byla přemístěna do ampulek určené pro izotermickou kalorimetrii

- Poté byla nádoba vložena do izotermického kalorimetru s temperovanou teplotou 25 °C

Tabulka 5: Použité hmotnosti složek reference bez sloučenin obsahující vysoké koncentrace Ca²⁺

Cement (g)	30,000
SF (g)	5,294
Voda* (g)	14,018
SP (g)	0,100

**pro přípravu vzorku dusičnanu muselo být z důvodu existence sloučeniny ve formě dihydrátu přepočítáno množství vody*

Pro přípravu vzorků se sloučeninami obsahující vysoké koncentrace Ca²⁺ byly zachovány hmotnosti použité pro přípravu reference (tabulka 6), ke kterým byly přidány jednotlivé sloučeniny dle následující tabulky:

Tabulka 6

Ca ²⁺ (hm. %)	0,5	1,0	2,0	4,0
Ca ²⁺ (g)	0,177	0,357	0,720	1,471
Ca(OH) ₂ (g)	0,328	0,659	1,332	2,719
CaO (g)	0,248	0,499	1,008	2,058
CF (g)	0,576	1,157	2,338	4,774
CC (g)	0,491	0,987	1,995	4,072
CN (g)	1,045	2,101	4,244	8,665

Porovnání procentuálního zastoupení jednotlivých sloučenin k hmotnosti pojiva je uvedeno v následující tabulce:

Tabulka 7: Přepočet koncentrace Ca²⁺ na koncentraci sloučenin ke hmotnosti pojiva

Ca ²⁺ (hm. %)	0,5	1,0	2,0	4,0
Ca(OH) ₂ (%)	0,92	1,83	3,64	7,15
CaO (%)	0,70	1,39	2,78	5,51
CF (%)	1,61	3,18	6,21	11,92
CC (%)	1,37	2,72	5,35	10,34
CN (%)	2,02	3,97	7,71	14,57

10.2 Příprava vzorků cementových past pro mechanické zkoušky

Pro přípravu vzorků pro mechanické zkoušky byly vybrány rozměry zkušebních těles 100 x 20 x 20 mm. Poměry jednotlivých složek zůstaly zachovány.

- Bylo naváženo potřebné množství vody a SP

- Do vody byla přidána látka obsahující Ca^{2+} a směs byla důkladně manuálně promíchána
- Poté byla směs přemístěna do nádoby planetového mixéru Kitchenaid a po dobu jedné minuty míchána při vyšších rychlostech míchání
- Poté byla přidána směs cementu a SF a směs byla míchána 60 s při nízkých míchacích rychlostech
- Poté byla rychlost míchání zvýšena na 30 s
- Po uplynutí 30 s bylo míchání zastaveno a pasta byla setřena ze stěn nádoby i samotného míchadla (úkon byl dokončen do 30 s)
- Míchání bylo obnoveno na vysoké otáčky po dobu 60 s
- Následně byly vyplněny ocelové formy s důrazem na omezení přítomnosti vzduchových bublin
- Naplněné formy byly přemístěny na vibrační stůl a po dobu 60 sekund vibrovány
- Poté byly formy uloženy do neprodyšně uzavřených vaků obsahující navlhčený předmět k udržení vlhkosti
- Po 1 dnu byly vzorky vyjmuty z forem, uloženy do uzavíratelné nádoby naplněné vodou a umístěny do místnosti při 25 °C

10.3 Příprava vzorků cementových past pro TA

Pro přípravu vzorků k měření DTA bylo použito připravených těles k mechanickým zkouškám. Hydratace zkušebních těles byla po 28 dnech zastavena (za použití isopropanolu) a ze zkušebního tělesa byly ze tří míst odebrány vzorky, které byly manuálně namlety.

10.4 Příprava vzorků cementových past pro XRD

Pro přípravu vzorků k měření XRD bylo použito připravených těles k mechanickým zkouškám. Hydratace zkušebních těles byla po 28 dnech zastavena a ze zkušebního tělesa byly ze tří míst odebrány vzorky, které byly manuálně namlety.

10.5 Příprava vzorků cementových past pro SEM

Pro přípravu vzorků k měření XRD bylo použito připravených těles k mechanickým zkouškám. Hydratace zkušebních těles byla po 28 dnech zastavena a ze zkušebního tělesa byly ze tří míst odebrány vzorky, které byly manuálně nadrceny. Poté byl vybrán vzorek o přibližném rozměru 1 cm, který byl z důvodu pozorování lomové plochy zlomen.

11. Použité metody a podmínky měření

Pozorování vlivu sloučenin obsahující vysoké koncentrace Ca^{2+} bylo popsáno použitím isotermické kalorimetrie, TA, XRD, SEM a mechanických zkoušek, kde sledovanými parametry byla pevnost

v tlaku a pevnost v tahu za trojbodého ohybu po 1, 3, 7 a 28 dnech.

11.1 Izotermická kalorimetrie

Pozorování hydratace vzorků připravených past bylo provedeno na izotermickém kalorimetru TAM AIR, který vyrábí firma TA Instruments. Z připravených vzorků (**kapitola**) bylo odebráno do plastových ampulí ($5,000 \pm 0,005$ g) pasty. Jako referenční materiál byla použita destilovaná voda (předem temperována na teplotu $25,00$ °C). Množství destilované vody bylo přepočítáno dle měrné tepelné kapacity použitého vzorku. Teplota měření byla nastavena na $25,00$ °C. Výsledné hodnoty jsou tepelného toku a tepla jsou přepočítány na 1 g reaktivních složek (cement, SF, dodané sloučeniny).

Měření R^3 probíhalo rovněž na izotermickém kalorimetru TAM AIR. Rozdílem oproti měření past byla nepřítomnost cementu. Hmotnost vzorků byla ($2,000 \pm 0,005$ g) a retenčním materiálem byla opět destilovaná voda. Teplota měření byla nastavena na $40,00$ °C.

11.2 Stanovení konzistence

Po přípravě pasty pro tělesa pro mechanické zkoušky byl stanovena konzistence čerstvé pasty. Ta byla provedena na střešacím stolku s využitím komolého kužele, který byl naplněn pastou, kde bylo dbáno na úplné vyplnění kužele. Po opatrném vyjmutí kužele byl změřen průměr podstavy pasty a bylo provedeno 10 setřesení v přibližném intervalu 1 s. Poté byl opět změřen průměr podstavy pasty.

11.3 Mechanické testy

Pro testování mechanických vlastností vzorků byla použita zkušební tělesa připravená dle výše uvedeného postupu (kapitola 10.2). Testy byly provedeny po 1,3,7 a 28 dnech od přípravy vzorků.

11.3.1 Pevnost v tahu v trojbodém ohybu

Pro stanovení pevnosti v tlaku byl použit přístroj DESTTEST 3310 vyrobený společností Beton Systém.

Pro pevnost v tlaku zkušebních těles o rozměrech $100 \times 20 \times 20$ mm byl použit přístroj o maximální možné vyvinuté síle 10 kN. Hodnota rychlosti nárůstu síly byla nastavena na $0,05$ kN/s, offset byl nastaven na hodnotu 16 % a hodnota šumu byla nastavena na 1,0 %.

11.3.2 Pevnost v tlaku

Pro stanovení pevnosti v tlaku byl použit přístroj DESTTEST 3310 vyrobený společností Beton Systém.

Pro pevnost v tlaku zkušebních těles o rozměrech $100 \times 20 \times 20$ mm byl použit lis o maximální možné vyvinuté síle 300 kN (pro zatíženou plochu vzorku se jedná o tlak 375 MPa). Kde plocha

zatíženého vzorku byla 800 mm², hodnota rychlosti nárůstu síly byla nastavena na 0,6 kN/s, offset byl nastaven na hodnotu 16 % a hodnota šumu byla nastavena na 0,8 %.

11.4 Termická analýza

Měřeno bylo na přístroji SDT 650. Pro provedení termické analýzy byl vzorek určený pro mechanické zkoušky (hydratace zastavena po 28 dnech) manuálně rozemlet a bylo analyzováno množství, v případě systému SF+voda+sloučenina, přibližně 21,0 mg. Pro vzorky pasty se jednalo o přibližnou hmotnost 12,0 mg.

Rychlost ohřevu byla nastavena 10 °C/min do maximální hodnoty teploty 1000 °C v atmosféře vzduchu. Jako referenční materiál byl použit práškový korund.

Hlavními sledovanými parametry byl úbytek hmotnosti (TGA).

11.5 Difraktometrie

Měření bylo provedeno na přístroji Empyran od výrobce Panalytical. Pro provedení difraktometrie byl vzorek určený pro mechanické zkoušky (hydratace zastavena po 28 dnech) manuálně rozemlet. Použitá geometrie byla goniometrická, kde anodou byl měděný materiál kde $k_1\alpha=1,540598 \text{ \AA}$. Měření bylo provedeno v rozmezí 2θ od 4,5 do 90,0° s krokem 0,013° 2θ každých 96 vteřin. Použité napětí bylo 40 kV a použitý proud byl 30 mA.

Diskuze výsledků

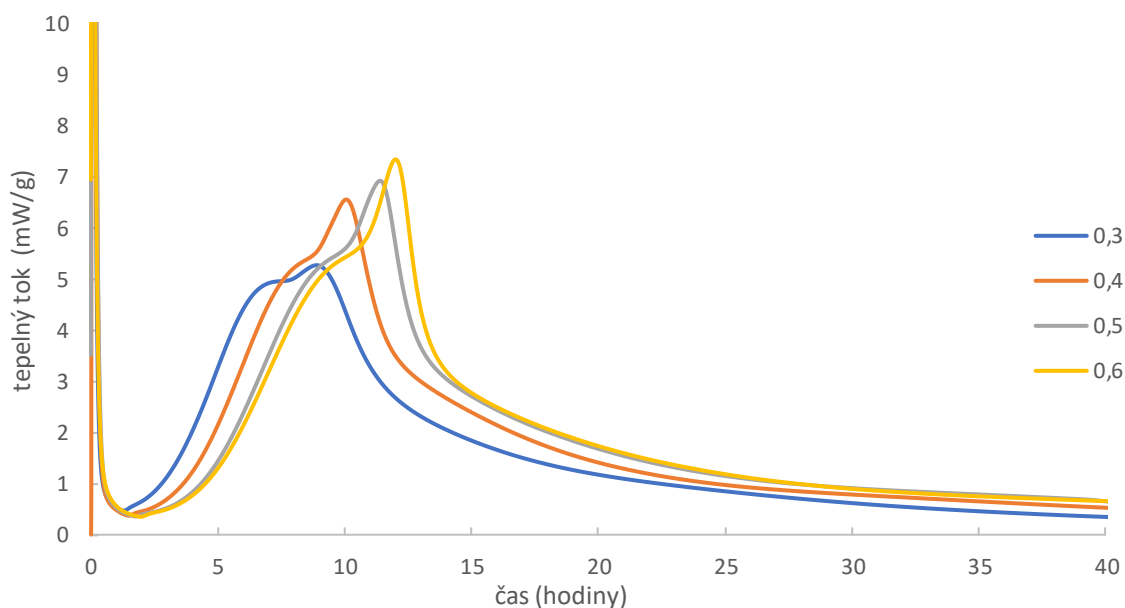
12. Vliv vodního součinitele na hydrataci cementové pasty

Jak můžeme pozorovat v grafu (Obr. 14), tak se se zvyšujícím se vodním součinitelem pasty obsahující cement, SF a vodu dochází k nárůstu maxima tepelného toku hlavního hydratačního píku. Výrazným rozdílem v hodnotě maxima hlavního hydratačního píku (v tomto případě je maximum vyčerpání síranů a inflexní bod je maximum silikátových fází) byl zaznamenán u vodního součinitele 0,3, kdy je hodnota výrazně nižší (5,27 mW/g). Rozdíly maxim hlavních hydratačních píků u vodních součinitelů 0,4; 0,5; a 0,6 nevykazují tak velké rozdíly (6,56; 6,91 a 7,34 mW/g).

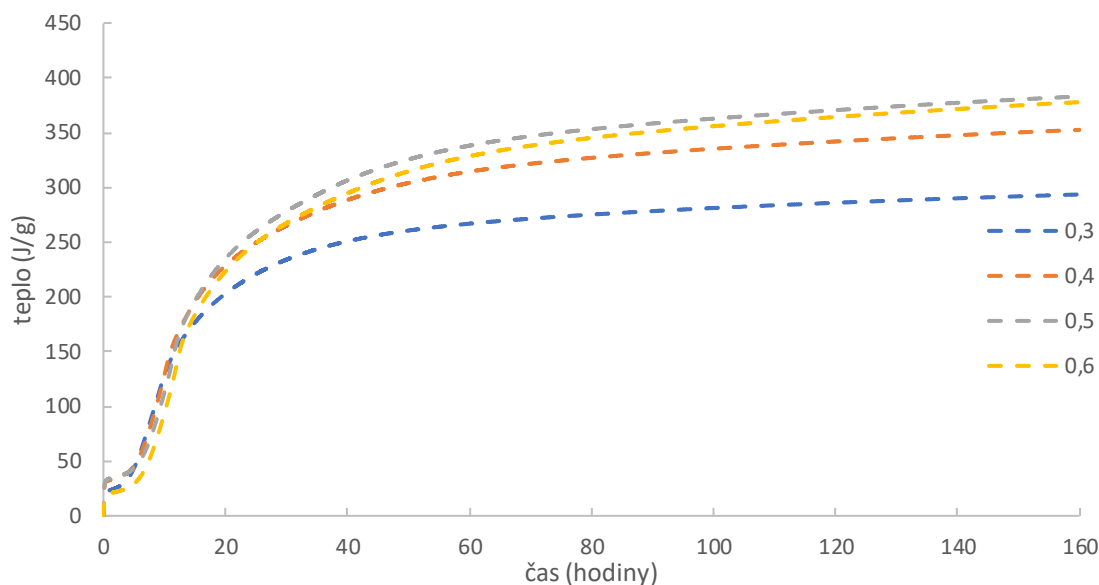
Druhým rozdílem je změna délky indukční periody. Ta se s rostoucím vodním součinitelem prodlužuje, což je pravděpodobně způsobeno tím, že s vyšším objemem vody je potřeba, aby se rozpustilo více fází (delší čas), aby došlo k přesycení roztoku a následné precipitaci. Může také nastávat narůstání tloušťky křemičitanové vrstvy na povrchu, která zhoršuje transport Ca^{2+} i vody.

Z celkového tepla uvolněného při hydrataci je možné pozorovat (Obr. 15) zachování trendu, kdy vodní součinitelé 0,4; 0,5; 0,6 dosahují podobných hodnot po 160 hodinách (352,7; 383,2 a 378,0 J/g) zatímco vzorek s vodním součinitelem 0,3 dosahuje hodnoty výrazně nižší (269,8 J/g).

Z důvodu přijatelné hodnoty maximálního hydratačního píku, kratší délky indukční periody, přijatelného celkového hydratačního tepla po 160 hodinách a vlivu vodního součinitele na pevnosti (kapitola 6.1) byla jako optimální hodnota vodního součinitele zvolena hodnota 0,4.



Obr. 14: Vliv vodního součinitele na vývoj tepelného toku



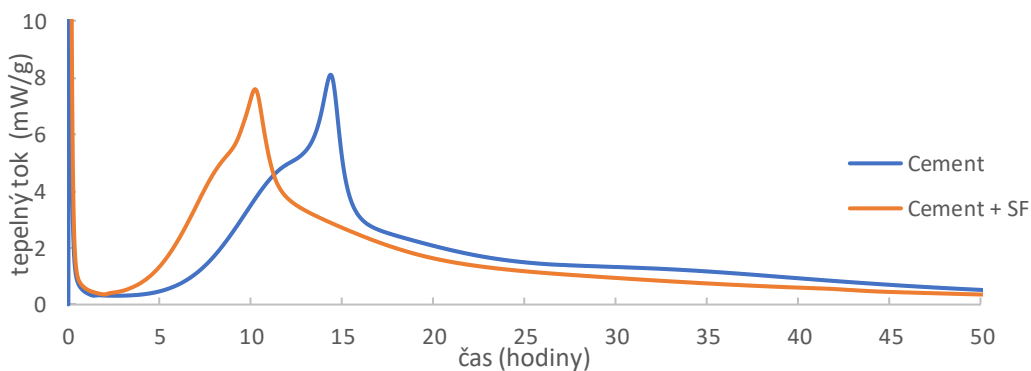
Obr. 15: Vliv vodního součinitele na vývoj hydratačního tepla

13. Vliv křemičitého úletu na hydrataci cementové pasty

Pro zhodnocení vlivu SF na hydrataci cementové pasty byly porovnány 2 vzorky. První z nich obsahoval pouze směs cementu a vody. Druhý vzorek obsahoval směs cementu, SF a vody. Vodní součinitel vzorků byl 0,4. Tepelný tok byl přepočítán na 1 g pojiva.

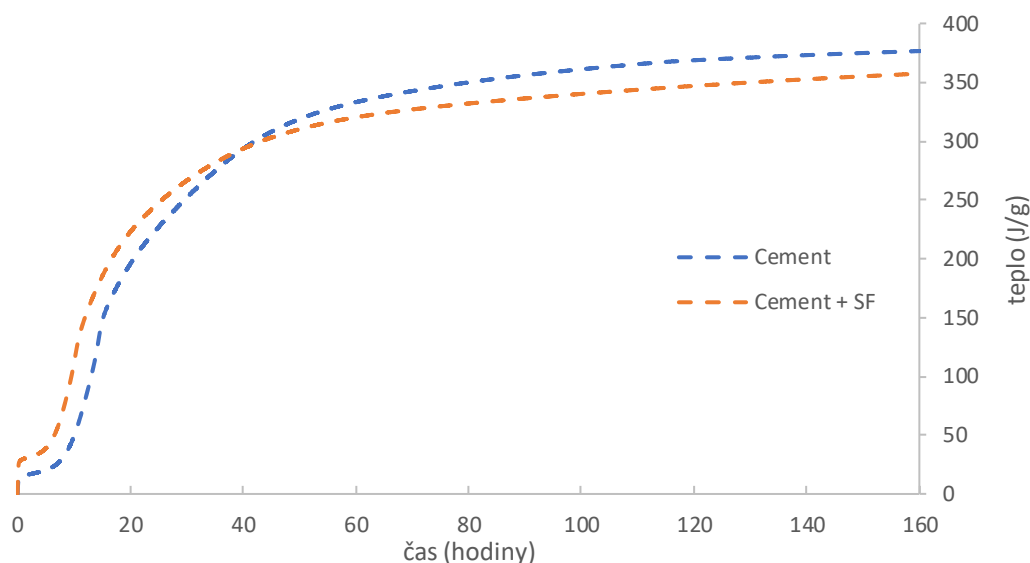
Jak můžeme pozorovat v grafu (Obr. 16) tak u vzorku obsahující 15 % SF došlo ke snížení hodnoty hlavního hydratačního píku (7,60 mW/g). Což bylo způsobeno náhradou 15 % hmotnosti cementu za SF.

Další patrnou změnou je snížení doby indukční periody u vzorků obsahující přídatek SF (3,14 hodiny), jenž bylo způsobeno vlivem odčerpávání iontů mikrosilikou a zabránění nasycením Ca^{2+} (uvedeno v kapitole 4.1.1). Délka indukční periody vzorku obsahující cement byla 5,42 hodiny.



Obr. 16: Vliv křemičitého úletu na vývoj tepelného toku

Celkové teplo (Obr. 17) dosáhlo v případě směsi cementu s SF výrazně nižších hodnot z důvodu kratší doby měření.



Obr. 17: Vliv křemičitého úletu na vývoj tepla

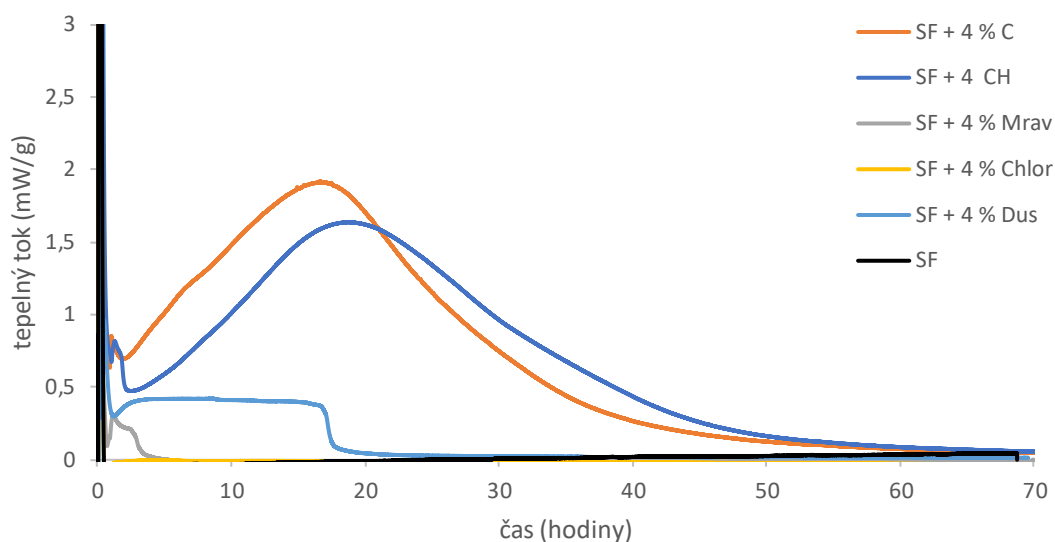
14. Ovlivnění pucolánové reakce

Ke zhodnocení vlivu sloučenin obsahující vysoké koncentrace vápenatých iontů na pucolánovou reakci byly zvoleny nejvyšší použité koncentrace vápenatých iontů (4 hm. % Ca^{2+} k pojivu) obsažené v různých sloučeninách. Pro porovnání vlivu pucolánové reakce byl použit systém obsahující SF vodu s přidávanou sloučeninou. Tepelný tok a celkové hydratační teplo bylo přepočítáno na 1 g hmotnosti SF s přidávanou sloučeninou. Měření proběhlo při teplotě 40 °C.

Jak můžeme pozorovat v grafu (Obr. 18), tak zaznamenanou reakci s SF vykazovaly pouze vzorky s přidávanými 4 hm. % Ca^{2+} ve formě CaO a Ca(OH)_2 . Přičemž vzorek obsahující CaO vykazoval kratší délku „indukční periody“ a maximum druhého hydratačního píku bylo rovněž vyšší.

Pík vzorku obsahující 4 hm% mravenčanu vápenatého (CF) vyskytující se v časovém rozmezí 0–3 hod byl způsoben ovlivněním měření vlivem probíhající reakcí jiných měřených vzorků.

První pík, který proběhl ihned po smíchání s vodou, byl způsoben rozpouštěcím teplem.



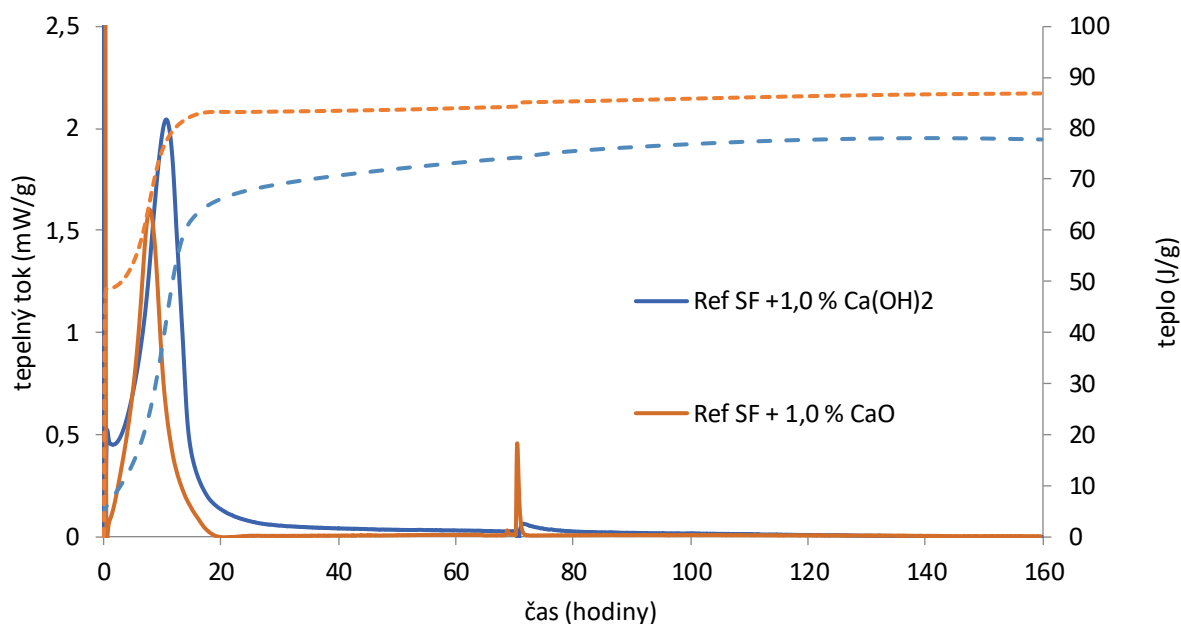
Obr. 18: Vliv přidavku sloučenin obsahující Ca^{2+} na vývoj tepelného toku

Z důvodu nízké aktivity přidávaných sloučenin s SF bez přítomnosti hydroxidu/oxidu vápenatého bylo měření opakováno. Proběhlo pozorování vlivu sloučenin (CF, CC a CN) obsahující Ca^{2+} na reakci s SF v přítomnosti 1,0 hm. % Ca^{2+} ve formě oxidu/hydroxidu. Pro zobrazení vlivu přidávaných sloučenin k oxidu/hydroxidu byl tepelný tok a celkové hydratační teplo přepočítáno na 1 g SF a oxidu/hydroxidu (z důvodu nižší aktivity ostatních přidávaných látek nebyly připočítány jejich hmotnosti).

Při porovnání vlivu přidavku 1 hm. % Ca^{2+} ve formě oxidu/hydroxidu je na první pohled patrný vyšší vývoj tepla ihned po kontaktu s vodou v případě CaO, jenž můžeme pozorovat v rychlém nárůstu vývoje tepla v grafu (Obr. 19). Tento rychlý počáteční vývoj tepla byl způsoben hydratací CaO a následným vznikem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kdy dochází k značnému vývoji tepla [65].

Rozdílem proti grafu, kde byly pozorovány vzorky obsahující 4 % Ca^{2+} (Obr. 18) je vyšší hodnota druhého hydratačního píku u vzorku s přítomností $\text{Ca}(\text{OH})_2$. To bylo pravděpodobně způsobeno tím, že při vyšších koncentracích CaO rychleji poskytne $\text{Ca}(\text{OH})_2$, který může dále reagovat s SF. V případě koncentrace 1 hm. % Ca^{2+} již není množství CaO natolik vysoké, a proto má hydratační pík vzorku s přidáním $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vyšší hodnotu (dáno i poměrně nízkou rozpustností $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$).

Pík vzorku obsahující CaO v přibližně 70. hodině (Obr. 19) byl způsoben ovlivněním měření přístroje vložením vzorků obsahující C_3A do vedlejšího kanálu.

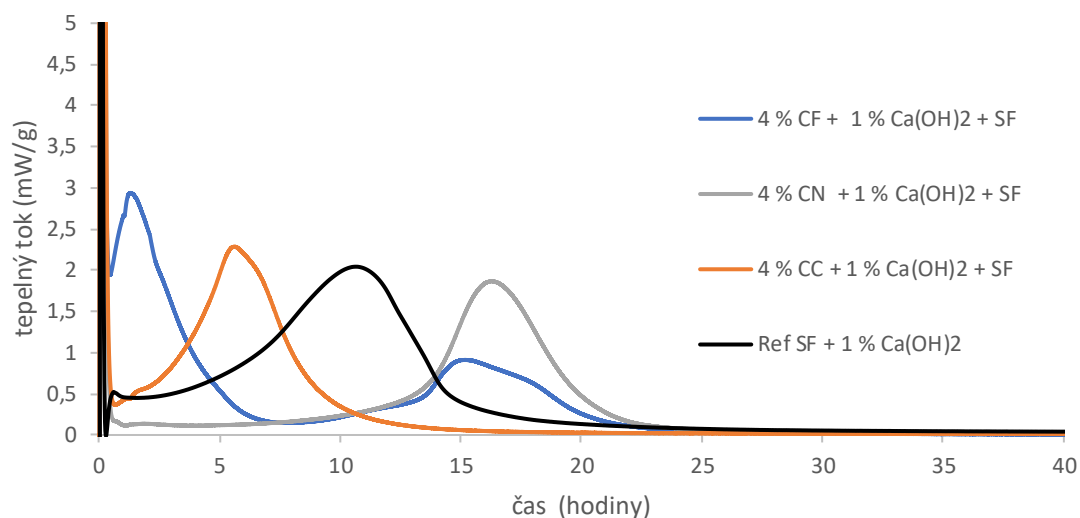


Obr. 19: Porovnání vlivu hydroxidu/oxidu na tepelný tok a vývoj tepla

Z pozorování vlivu přidavku sloučenin (množství přepočteno na 4 % Ca^{2+}) ke směsi SF, vody a 1,0 % Ca^{2+} ve formě $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lze konstatovat, že všechny sloučeniny kromě CN měly pozitivní vliv na hodnotu intenzity druhého hydratačního píku oproti vzorku obsahující 1,0 % Ca^{2+} ve formě $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hodnota maxima píku byla 2,0 mW/g). Zároveň lze pozorovat i zkrácení „indukční“ periody u všech sloučenin kromě CN. Nejvyšší navýšení druhého hydratačního píku bylo pozorováno u vzorku CF (2,9 mW/g, což byl nárůst přibližně o 45 % oproti referenci 1) a druhé menší navýšení u vzorku, ke kterému byl přidán CC (2,2 mW/g, což byl nárůst přibližně o 10 % oproti referenci 1). Vzorek obsahující CN dosáhl nejnižší hodnoty druhého hydratačního píku (1,8 mW/g, což byl pokles přibližně o 10 % oproti referenci 1) a zároveň i nejdelšího prodloužení „indukční“ periody.

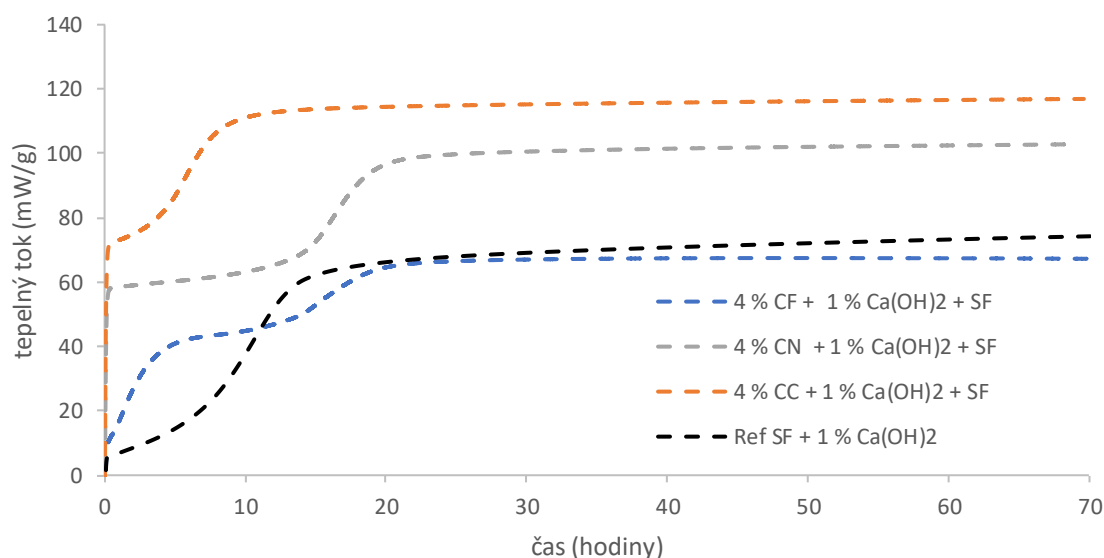
V případě CF byl pozorován třetí hydratační pík, kdy se vyvinula přibližně 1/3 hydratačního tepla.

Tepelný tok byl přepočítán pouze na 1 g směsi SF a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Přídavek látek již v přepočtu nebyl použit z důvodu získání dat popisující přímé ovlivnění tepelného toku (systém SF, voda a 1,0 % Ca^{2+} ve formě $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byl použit jako reference 1).



Obr. 20: Porovnání vlivu sloučenin obsahující Ca^{2+} v kombinaci s 1,0 % Ca^{2+} hydroxidu vápenatého

Z vývoje tepla uvedeného v grafu (Obr. 21) lze pozorovat, že celkové teplo při přidání sloučenin CN a CC výrazně navýšilo množství vygenerovaného tepla po 160 hodinách (dáno především hydratačním a rozpouštěcím teplem při kontaktu s vodou). V případě sloučeniny CF došlo pravděpodobně k pozdějšímu vložení vzorku do kalorimetru, což velmi ovlivnilo měření.

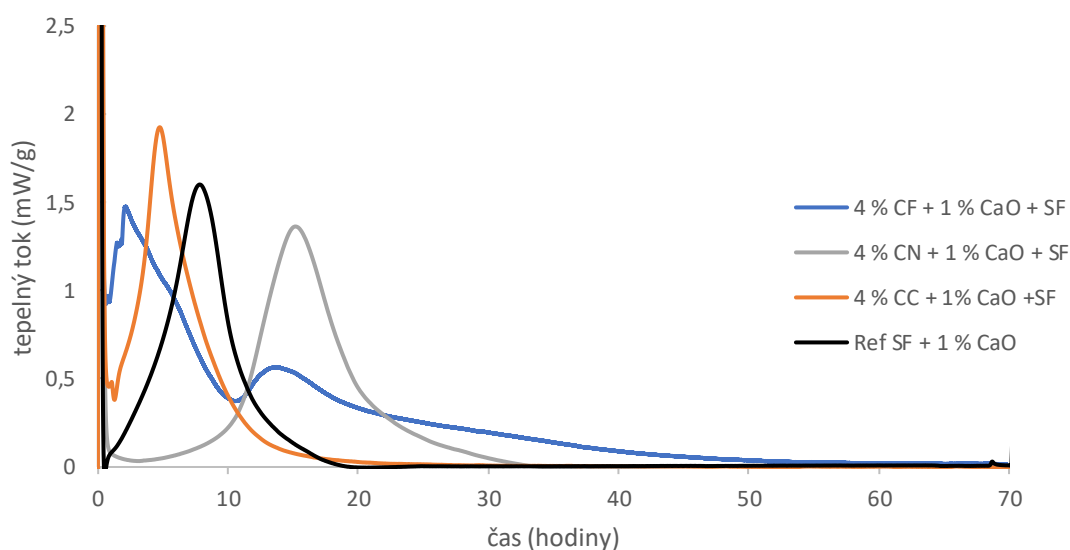


Obr. 21: Porovnání vlivu koncentrace 4,0 % Ca^{2+} různých sloučenin na systém obsahující SF a 1,0 Ca^{2+} ve formě $\text{Ca}(\text{OH})_2$

V případě přidání 4 % Ca^{2+} kde referencí byl vzorek obsahující 1,0 Ca^{2+} ve formě CaO byly pozorovány podobné trendy. Trend zkrácení „indukční“ periody zůstal zachován v případě přidání CF a CC a „indukční“ perioda byla naopak prodloužena v případě CN.

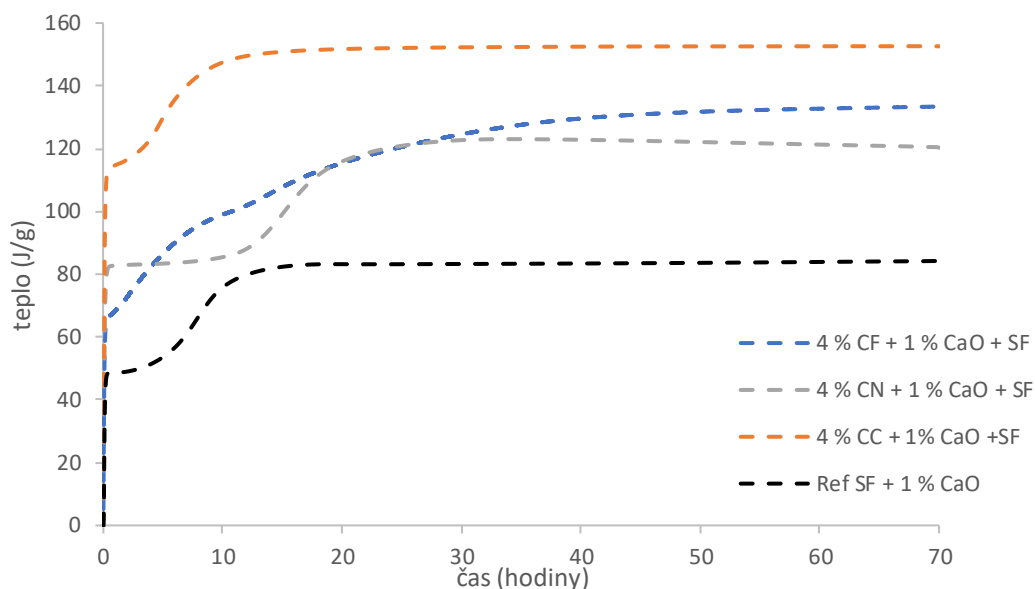
Změna nastala v případě maximálních hodnot druhých hydratačních píků. Nejvyšší hodnoty dosáhl vzorek s přidáním 4 % Ca^{2+} ve formě CC (1,9 mW/g, což byl nárůst přibližně o 19 % oproti referenci 2). Vzorkem, který dosáhl druhého nejvyššího hydratačního píku byla reference 2 s obsahem 1,0 Ca^{2+} ve formě CaO (1,6 mW/g) Třetího nejvyššího maxima hydratačního píku, který však byl nižší, než v případě reference dosáhl vzorek obsahující CF (1,4 mW/g, což byl pokles přibližně o 13 % oproti referenci 2). Vzorek s nejnižší hodnotou maxima druhého hydratačního píku byla opět směs obsahující jako přídavek CN (1,35 mW/g což byl pokles přibližně o 40 % oproti referenci 2).

V porovnání vlivu přídavku sloučenin k hydroxidu/oxidu na vývoj tepelného toku je patrné, že vyšších hodnot maxim druhých hydratačních píků dosáhly vzorky obsahující jako základ systém SF, voda a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. To však nebylo způsobeno pouze vyšším vývojem tepelného toku v případě reference 1, ale i vyšším procentuálním ovlivněním přídavkem sloučenin obsahující Ca^{2+} .



Obr. 22: Porovnání vlivu sloučenin obsahující Ca^{2+} v kombinaci s 1,0 % Ca^{2+} oxidu vápenatého

Z grafu vývoje celkového tepla (Obr. 23) je možné pozorovat výrazné navýšení vygenerovaného tepla po 160 hodinách u všech vzorků oproti referenci. Vzorek obsahující CF se významně odlišuje oproti ostatním vzorkům i průběhem křivky, kde není téměř patrný pokles vývoje tepla do 20. hodiny. Vzorek obsahující CF dosáhl v prostředí CaO vyšší hodnoty než CN. Je tedy možné že v prostředí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by byl při správném měření pozorován podobný trend. Výrazně vyšší hodnoty tepla vzorku CC po 160 hodinách je ovlivněno opět hydratačním a rozpuštěním teplem (to samé platí i pro porovnání prostředí CaO a $\text{Ca}(\text{OH})_2$).



Obr. 23: Porovnání vlivu koncentrace 4,0 % Ca²⁺ různých sloučenin na systém obsahující SF a 1,0 Ca²⁺ ve formě CaO

15. Vliv sloučenin obsahující vysoké koncentrace Ca²⁺ na hydrataci systému cement-křemičitý úlet

V následujících kapitolách bude postupně popsáno ovlivnění hydratace pasty (cement, SF, voda). Tepelný tok a celkové hydratační teplo bylo přepočítáno na 1 g reagujících látek (cement, SF, přidávaná sloučenina).

15.1 Vliv oxidu vápenatého na hydrataci systému cement-křemičitý úlet

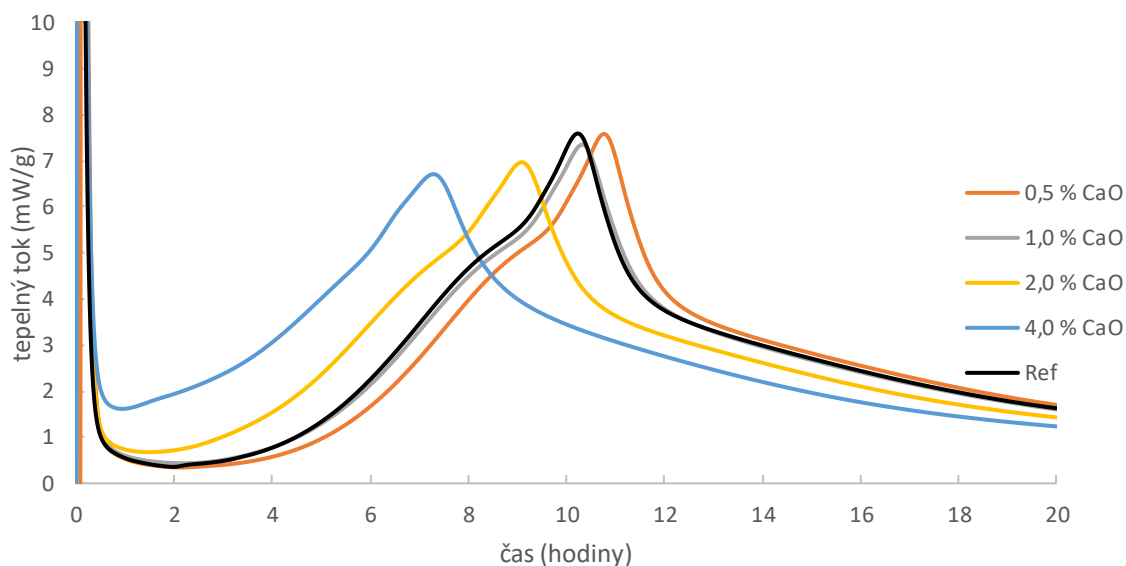
Jak lze pozorovat v grafu (Obr. 24), tak vzorky obsahující 0,5 a 1,0 % Ca²⁺ dosáhly podobné hodnoty maxima hydratace hlavního hydratačního píku, kdy vzorek obsahující 0,5 % Ca²⁺ měl maximum hydratačního píku 7,59 mW/g (pokles oproti referenci přibližně o 0,1 %) a vzorek obsahující 1,0 % Ca²⁺ dosáhl hodnoty 7,36 mW/g (pokles oproti referenci přibližně o 3,2 %). Přičemž hodnota maxima hlavního hydratačního píku reference dosáhla hodnoty 7,60 mW/g. Zároveň lze rovněž pozorovat podobnou délku indukční periody (Obr. 25).

Kdy u vzorku s nejnižší koncentrací Ca²⁺ došlo k mírnému prodloužení indukční periody na hodnotu 3,8 hodiny (prodloužení oproti referenci přibližně o 0,7 hodiny), u vzorku obsahující 1,0 % Ca²⁺ byla hodnota délky indukční periody stanovena na 3,3 hodiny (prodloužení oproti referenci přibližně o 0,2 hodiny) a pro referenci 3,1 hodiny (Obr. 24).

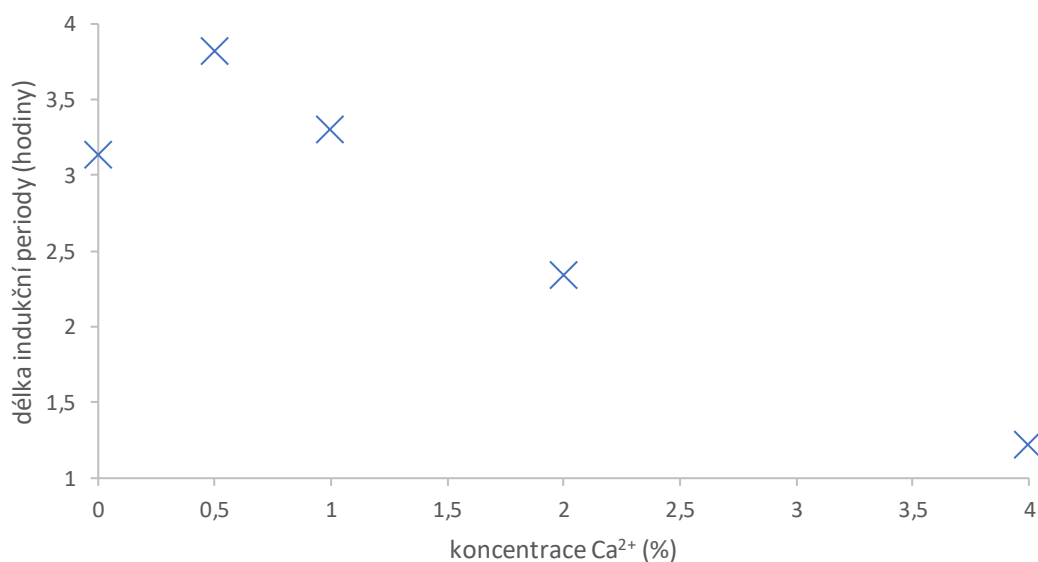
Vzorky obsahující 2,0 a 4,0 % Ca²⁺ vykazují výraznější změnu, kdy se zvyšujícím se množstvím Ca²⁺ nastává pokles hodnoty maxima hlavního hydratačního píku a rovněž klesá délka indukční periody. Hodnota hlavního hydratačního píku vzorku obsahující 2,0 % Ca²⁺ byla stanovena na 6,97 mW/g (pokles oproti referenci přibližně o 8,2 %) a pro vzorek obsahující 4,0 % Ca²⁺ byla stanovena hodnota 6,71 mW/g (pokles oproti referenci přibližně o 11,6 %).

Pro vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} byla indukční perioda zkrácena na 2,3 hodiny (oproti referenci o 0,8 hodiny) a vzorku s nejvyšší koncentrací Ca^{2+} bylo pozorováno zkrácení na 1,2 hodiny (oproti referenci o 1,9 hodiny).

Při přidání vyššího množství Ca^{2+} již pucolánová reakce nedokázala v takto krátkém časovém úseku spotřebovat Ca^{2+} , což vedlo k precipitaci CH a opětovnému rozpouštění kalciumsilikátů (zkrácení indukční periody).



Obr. 24: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě oxidu vápenatého na vývoj tepelného toku



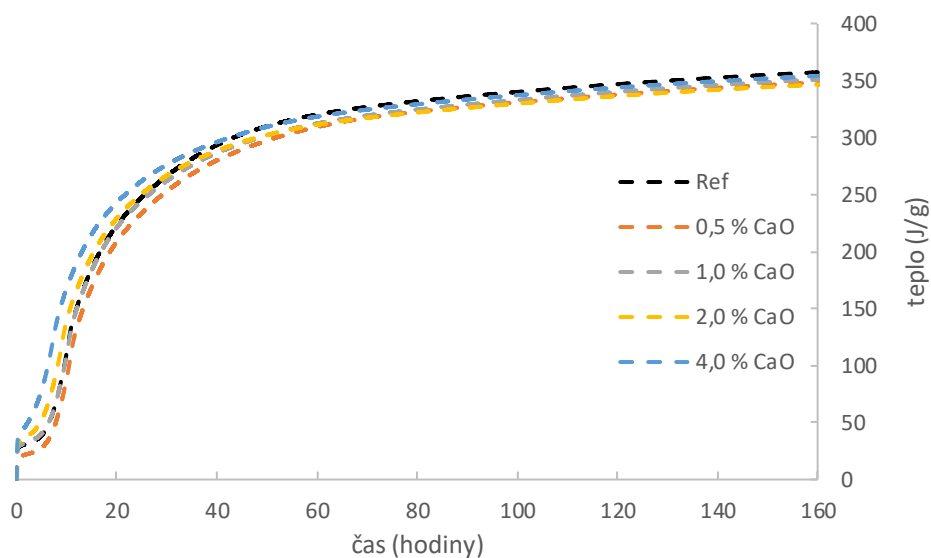
Obr. 25: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě oxidu vápenatého na délku indukční periody

Dalším důležitým parametrem, který je možný zjistit z vývoje tepelného toku, je hodnota minima v indukční periodě. Při porovnání s referencí je rozdíl minimálních hodnot bez a s přidavkem

sloučeniny obsahující Ca^{2+} ukazatelem probíhajících reakcí v indukční periodě, jenž se v referenci nevyskytují v takové míře.

Trend pouze mírné změny nejnižší použité koncentrace oproti referenci zůstal zachován. Hodnota minima 0,5 % Ca^{2+} byla stanovena na 0,34 mW/g (pokles oproti referenci o 3,8 %), kdy hodnota minima reference v indukční periodě byla stanovena na 0,36 mW/g. Vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} dosáhl hodnoty vyšší, která byla určena na 0,44 mW/g (navýšení oproti referenci přibližně o 22,4 %). Pro vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} byla zaznamenána hodnota 0,68 mW/g (nárůst oproti referenci přibližně o 90 %). A pro nejvyšší koncentraci byla hodnota minima stanovena na 1,62 mW/g (nárůst oproti referenci přibližně o 350 %). Trend navýšení hodnoty minima spojený s nárůstem intenzity reakcí probíhající v indukční periodě lze pozorovat v grafu (Obr. 24).

Jak lze pozorovat v grafu (Obr. 26), tak hodnota celkového tepla uvolněného při reakci se po 160 h přibližně shoduje u všech vzorků s referencí, kdy hodnoty celkového uvolněného tepla u vzorků obsahující sloučeniny s vysokými koncentrací byly následující (popsáno od nejnižší koncentrace Ca^{2+}) 348,8; 351,4; 346,8; 354,4 J/g. Přičemž celkové uvolněné teplo reference bylo stanoveno na 357,6 J/g.



Obr. 26: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě oxidu vápenatého na vývoj tepla

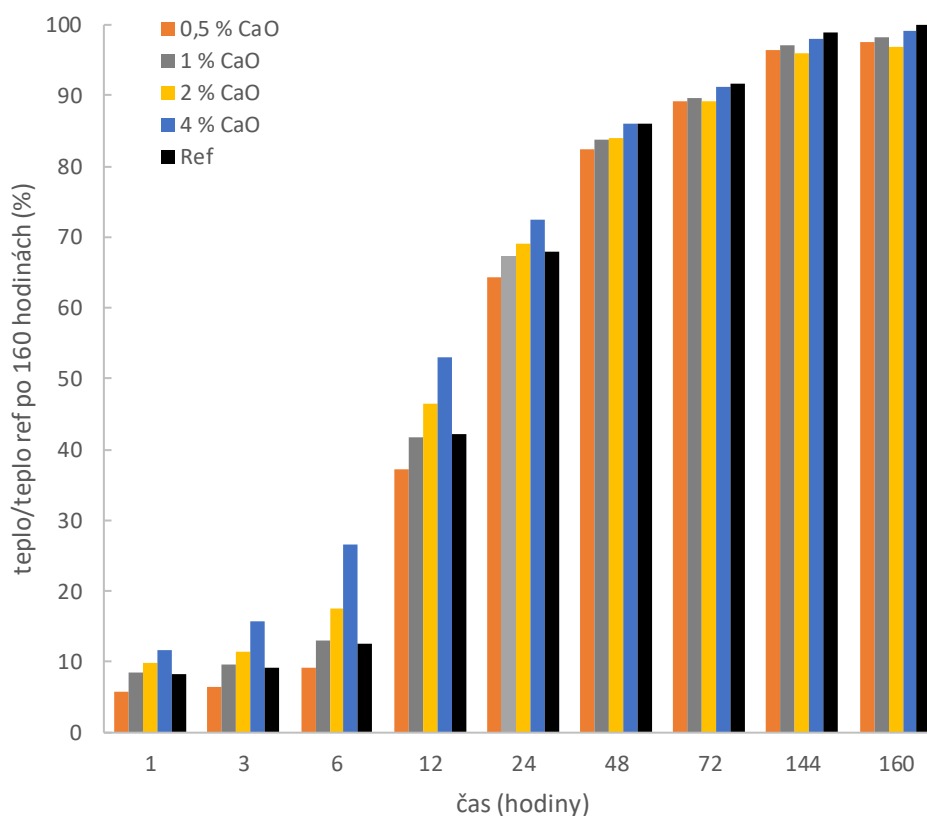
Pro rychlost popisu nárůstu celkového tepla uvolněného během hydratace byly odečteny hodnoty celkového tepla po 1, 3, 6, 24, 48, 72, 144 a 160 hodinách. Z těchto intervalů byly hodnoty hydratačního tepla přepočteny na procenta (jako 100 % hydratačního tepla bylo použito celkové teplo reference po 160 hodinách).

Jak lze pozorovat z grafu (Obr. 27), tak u vzorku s nejnižší koncentrací Ca^{2+} iontů došlo k mírnému zpomalení vývoje hydratačního tepla v čase oproti referenci (ve 12. hodině od počátku hydratace bylo uvolněné pouze 37 % z celkového tepla po 160 hod, zatímco u reference se jednalo

o 42 %). Vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} vykazoval minimální rozdíly oproti referenci, a to po celkovou dobu 160 hodin.

Navýšení rozdílu oproti referenci lze opět pozorovat u vzorků obsahující 2,0 a 4,0 % Ca^{2+} . Vzorek obsahující 2,0 Ca^{2+} vykazoval již po 6 hodinách 18 % generovaného tepla z hodnoty tepla po 160 hodinách (reference po 6 hodinách dosáhla 13 % oproti hodnotě reference po 160 hodinách). Tento rozdíl byl srovnán v rozmezí 24–48 hodin od počátku hydratace.

Výraznějšího rozdílu bylo zaznamenáno u koncentrace 4,0 % Ca^{2+} , kdy již po jedné hodině bylo generováno 12 % tepla z hodnoty v 160 hodinách reference (reference měla po hodině 8 % ze své celkové hodnoty tepla). Tento rozdíl byl zvýrazněn v 6 hodinách, kdy vzorek dosáhl 27 % ze maximální hodnoty reference, přičemž reference pouze 13 %. Rozdíl mezi vzorkem a referencí se snižoval a v 48. hodině byly hodnoty srovnány.



Obr. 27: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě oxidu vápenatého na vývoj tepla dle maximálního tepla reference

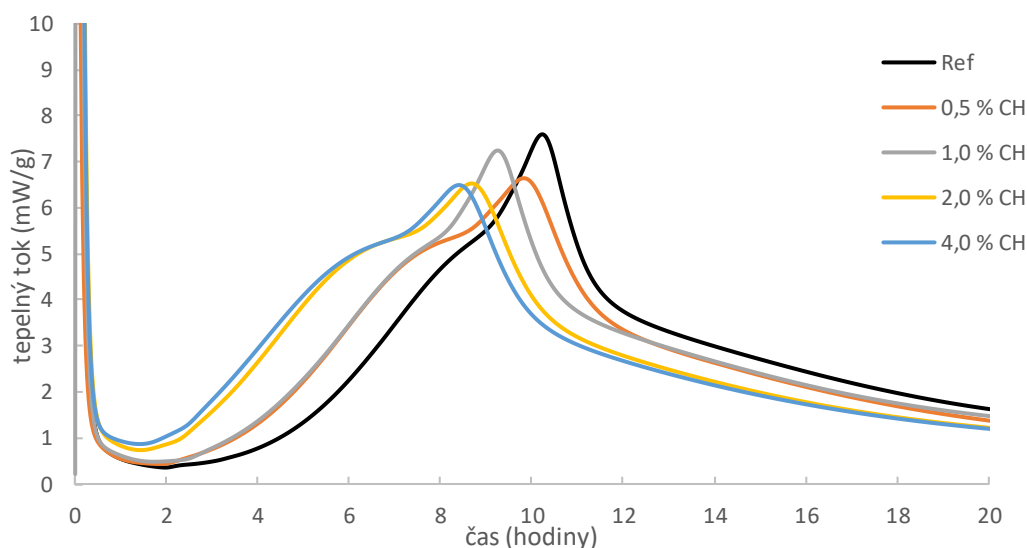
Z přechozích poznatků lze konstatovat, že vzorky obsahující 0,5 % Ca^{2+} (mírné zhoršení) a 1,0 % Ca^{2+} vykazovaly pouze mírné odchylky jak ve vývoji tepelného toku, tak ve vývoji celkového tepla oproti referenci.

Vzorky obsahující 2,0 a 4,0 % Ca^{2+} se chovaly jako urychlovače, kdy tento efekt byl zvyšován s rostoucím obsahem Ca^{2+} (menší celkový vývoj tepla je pravděpodobně dán faktorem zředění).

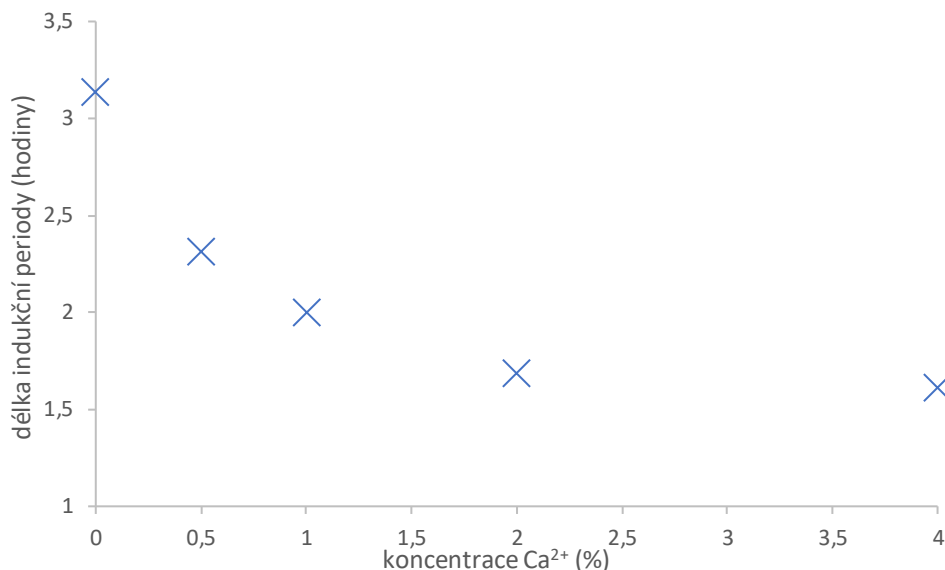
15.2 Vliv hydroxidu vápenatého na hydrataci systému cement-křemičitý úlet

Z grafu (Obr. 28) lze pozorovat, že jakékoliv dodání Ca^{2+} ve formě $\text{Ca}(\text{OH})_2$ snížilo hodnotu maxima hlavního hydratačního píku. V případě vzorku obsahujícího 0,5 % Ca^{2+} se jednalo o hodnotu 6,64 mW/g (pokles oproti referenci přibližně o 12 %). Vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} dosáhl hodnoty maxima 7,24 mW/g (pokles oproti referenci přibližně o 5 %), vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} měl maximum hlavního hydratačního píku v hodnotě 6,53 mW/g (pokles oproti referenci přibližně 14 %), což odpovídalo vzorku s nejvyšší koncentrací, kde byla naměřena hodnota 6,49 mW/g (pokles rovněž přibližně o 15 %).

Zároveň se zvyšujícím se množstvím přidaných Ca^{2+} ve formě hydroxidu docházelo ke zkracování délky indukční periody (Obr. 28), což je znázorněno v grafu (Obr. 29). Kdy se zvyšující se koncentrací přidaných Ca^{2+} klesala rychlost poklesu délky indukční periody. Pro vzorek obsahující 0,5 % Ca^{2+} byla délka indukční periody stanovena na 2,3 hodiny (zkrácení oproti referenci přibližně o 0,8 hodiny), u vzorku obsahující 1,0 % Ca^{2+} byla délka indukční periody stanovena na 2 hodiny (zkrácení přibližně o 1,1 hodiny). Vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} měl délku indukční periody 1,7 (zkrácení o 1,4 hodiny) a vzorek obsahující nejvyšší koncentraci Ca^{2+} snížil délku indukční periody na 1,6 hodiny (zkrácení oproti referenci o 1,5 hodiny).



Obr. 28: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě hydroxidu vápenatého na vývoj tepelného toku

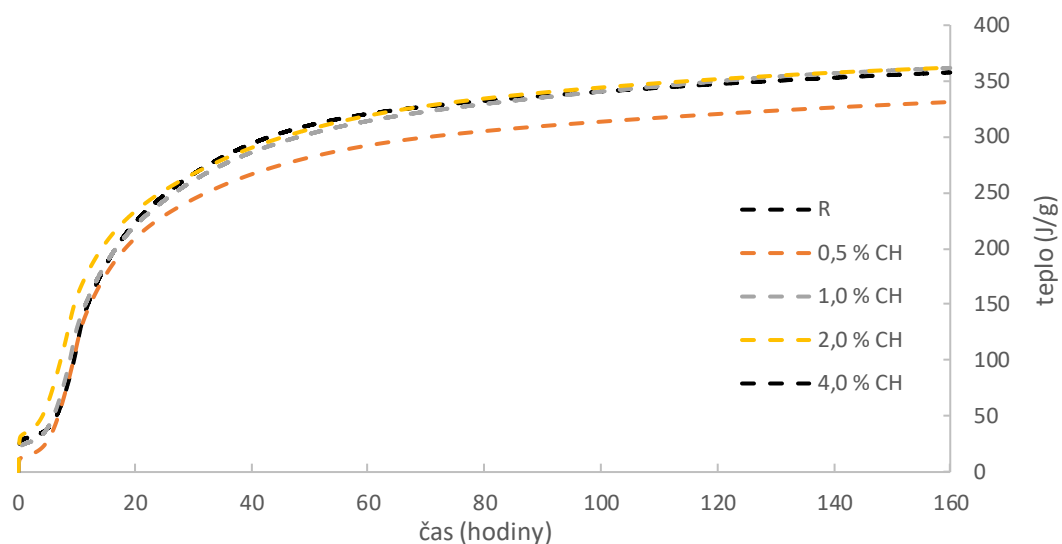


Obr. 29: Porovnání vlivu koncentrace Ca²⁺ ve formě hydroxidu vápenatého na délku indukční periody

Při pozorování vlivu přidavku Ca²⁺ na hodnotu minima v indukční periodě (navýšení vývoje hydratačního tepla) v této oblasti lze konstatovat, že přidavky 0,5 a 1,0 % Ca²⁺ ovlivnily hodnoty minima pouze mírně (o 21 a 35 % oproti referenci). Zatímco u vzorků obsahující 2,0 a 4,0 % Ca²⁺ k výraznému ovlivnění, kdy vzorek obsahující 2,0 % Ca²⁺ zvýšil hodnotu minima na 0,74 mW/g (zvýšení o přibližně 106 %) a u vzorku obsahující nejvyšší koncentraci 4,0 % Ca²⁺ byla hodnota minima v indukční periodě navýšena na hodnotu 0,87 mW/g (navýšena o 142 % oproti referenci). Delší indukční perioda v případě reference mohla být způsobena pucolánovou reakcí, která spotřebovávala CH a zabráňovala jeho přesycení a precipitaci v roztoku, čímž prodlužovala indukční periodu. Tato precipitace je často v literatuře považována určena jako oblast porušení vývoje tepelného toku v indukční periodě (mírný schůdek). To by ale nevysvětlovalo pozorování provedené v diplomové práci. Protože vzorek obsahující Ca²⁺ ve formě CaO a Ca(OH)₂ se vzájemně lišily v poloze tohoto „schůdku“ (v případě Ca(OH)₂ byl schůdek pozorován později než u reference a čím vyšší koncentrace byla, tím později byl pozorován. V případě CaO byl však pozorován opačný efekt). Z toho plyne, že se pravděpodobně nejedná o precipitaci CH, čemuž nasvědčuje i studie provedená Novotným a kol., která naznačuje spojitost s aluminátovými fázemi [66].

Při přidání vyššího množství Ca²⁺ již pucolánová reakce nedokázala v takto krátkém časovém úseku spotřebovat Ca²⁺, což vedlo k precipitaci CH a opětovnému rozpouštění kalciumsilikátů (zkrácení indukční periody).

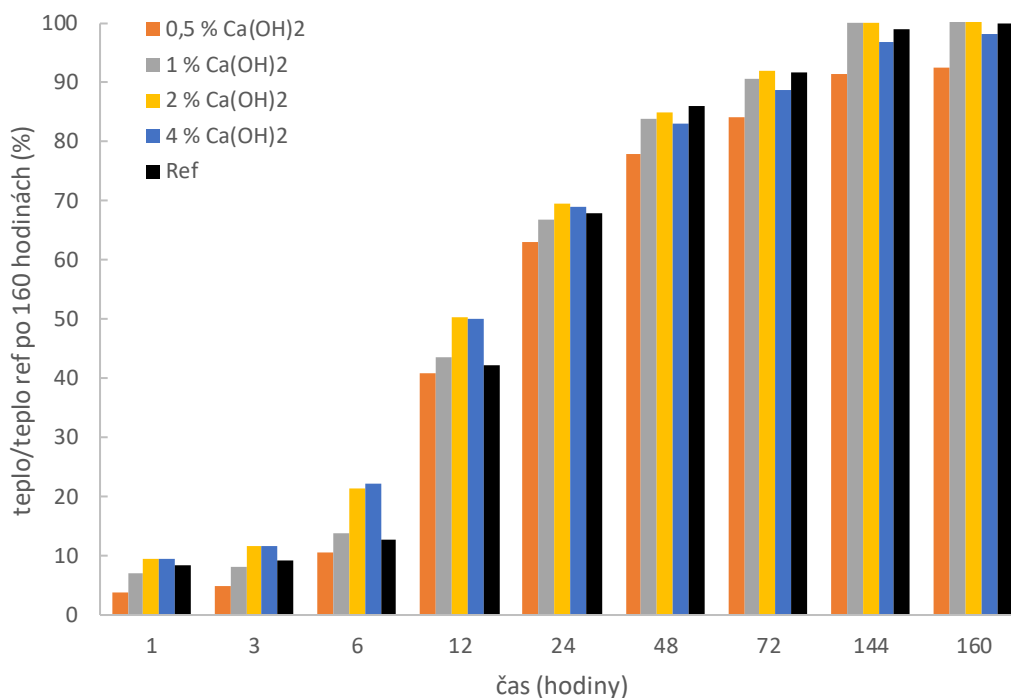
Z celkového uvolněného tepla při reakci (Obr. 30) lze konstatovat, že použité koncentrace 1,0; 2,0 a 4,0 % Ca²⁺ dosáhly podobných hodnot celkového tepla. Vzorek s použitou koncentrací 0,5 % Ca²⁺ během 160 hodin vygeneroval teplo 331 J/g, což je přibližně o 7 % méně než hodnota reference (358 J/g).



Obr. 30: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě hydroxidu vápenatého na vývoj tepla

Z grafu vývoje celkového tepla rozděleného na časové intervaly lze odvodit následující poznatky (Obr. 31). Vzorek obsahující 0,5 Ca^{2+} ve formě $\text{Ca}(\text{OH})_2$ od počátku hydratace vykazoval výrazně nižší vývoj tepla než reference i ostatní vzorky. Vzorek obsahující 1,0 Ca^{2+} vykazoval mírně vyšší vývoj tepla do 12 hodin od počátku hydratace oproti referenci. Za 24 hodin však reference vygenerovala vyšší množství tepla.

Rozdíly byly pozorovány opět u vzorků obsahující 2,0 a 4,0 %. Kdy po 6 hodinách od počátku hydratace vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} vygeneroval 21 % tepla z hodnoty maxima reference a vzorek obsahující 4,0 % Ca^{2+} vygeneroval 22 % tepla z hodnoty maxima reference. Zatímco reference za 6 hodin vygenerovala pouze 12 % svého maxima (160 hodin).



Obr. 31: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě hydroxidu vápenatého na vývoj tepla dle maximálního tepla reference

15.3 Vliv mravenčanu vápenatého na hydrataci systému cement-křemičitý úlet

Vliv CF na hydrataci cementové pasty obsahující SF je možné pozorovat v následujícím grafu (Obr. 32). Při přepočtu koncentrací Ca^{2+} na CF se jedná o koncentrace 1,6; 3,2; 6,2 a 11,9 %.

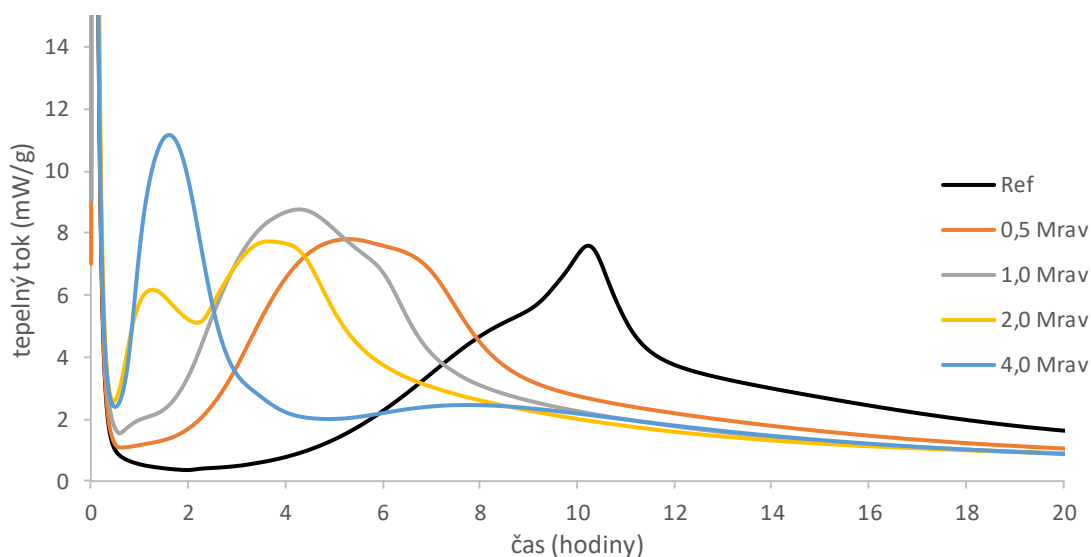
U vzorků obsahující 0,5; 1,0 a 2,0 % Ca^{2+} byla pozorována pouze mírná změna hlavního hydratačního píku. V případě koncentrace 0,5 % byla hodnota maxima píku stanovena na 7,8 mW/g (navýšení přibližně o 1,8 % oproti referenci), pro vzorek 1,0 % Ca^{2+} byla stanovena hodnota 8,8 mW/g (oproti referenci navýšení o 15 %) a pro vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} byla stanovena hodnota 7,7 mW/g (navýšení pouze o 1,8 % oproti referenci). V případě tohoto vzorku došlo k rozdělení hlavního hydratačního píku na dvě části. V prvním píku byla vygenerována 1/3 hydratačního tepla a 2/3 v píku druhém. Došlo tedy k urychlení tuhnutí, ale zpomalení tvrdnutí (přesažena prospěšná koncentrace).

Po přidání 4,0 % Ca^{2+} iontů došlo k výraznému navýšení hlavního hydratačního píku, a to na hodnotu 11,2 mW/g (navýšení o 48 % oproti referenci). A hlavní hydratační pík zůstal zachován. Optické snížení výšky hlavních hydratačních píků mohlo být způsobeno výrazným navýšením hodnoty minima v indukční periodě.

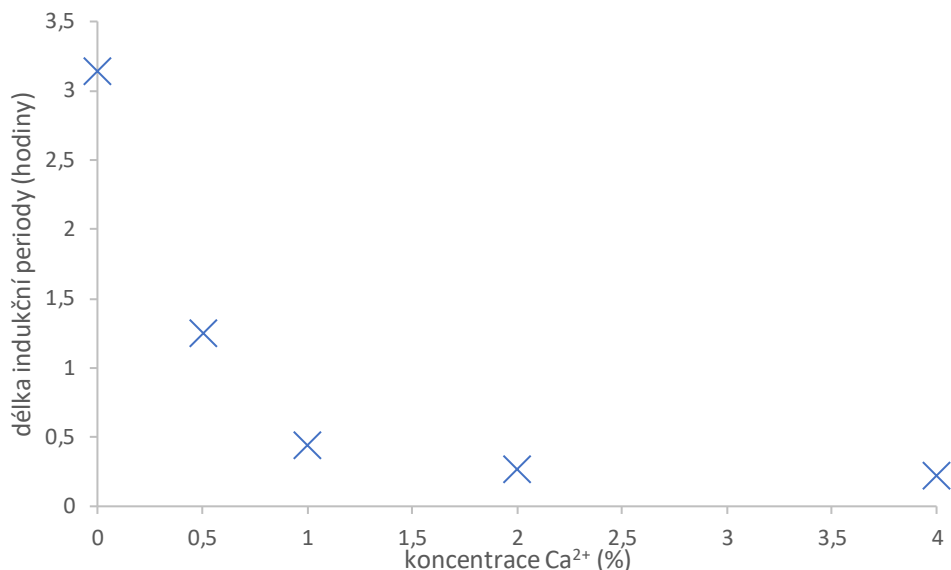
Hewlettem bylo uvedeno, že zkrácení indukční periody je možné dodáním Ca^{2+} , protože přítomnost přidaných Ca^{2+} způsobí, že se nemusí rozpustit takové množství C_3S , aby došlo k přesycení roztoku [67]. Druhým efekt popsal Derakhshani a kol., kteří uvedli, že přítomnost (HCOO^-) má vyšší difúzní schopnost než Ca^{2+} a dokáže tak prostoupit vrstvu hydrátů na povrchu C_3S a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ zrn, čímž je navýšena precipitace CH a s tím i rozpouštění kalciumsilikátů [68]. Oba

tyto efekty byly potvrzeny měřením (Obr. 33), kdy bylo zaznamenáno výrazné ovlivnění délky indukční periody, které bylo vyšší, než v případě oxidu i hydroxidu (k efektu Ca^{2+} výrazně přispíval HCOO^-).

Indukční perioda vzorku obsahující 0,5 % Ca^{2+} ve formě CF byla stanovena na 1,2 hodiny, což bylo zkrácení přibližně o 1,9 hodiny oproti referenci. Pro vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} byla délka indukční periody stanovena na 0,4 hodiny (zkrácení o 2,7 hodiny). U vzorků obsahující 2,0 a 4,0 % Ca^{2+} již rychlost zkrácení indukční periody nebyla natolik velká a jejich délky byly určeny na 0,26 a 0,2 hodiny (zkrácení o 2,8 a 2,9 hodiny oproti referenci). U takto krátkých dob indukčních period, je riziko horší zpracovatelnosti (kapitola 16). Výrazné zkrácení délky indukční periody bylo pozorováno Zhiyuanem a dalšími v případě přidání CF k systému pastě PC a zároveň i k pastě obsahující kromě PC i popílek [69]. Zkrácení indukční periody při přidavku CF bylo zaznamenáno Zhouem et al. v případě ultravysokohodnotného betonu (UHPC) obsahující sulfoaluminátový cement [70].



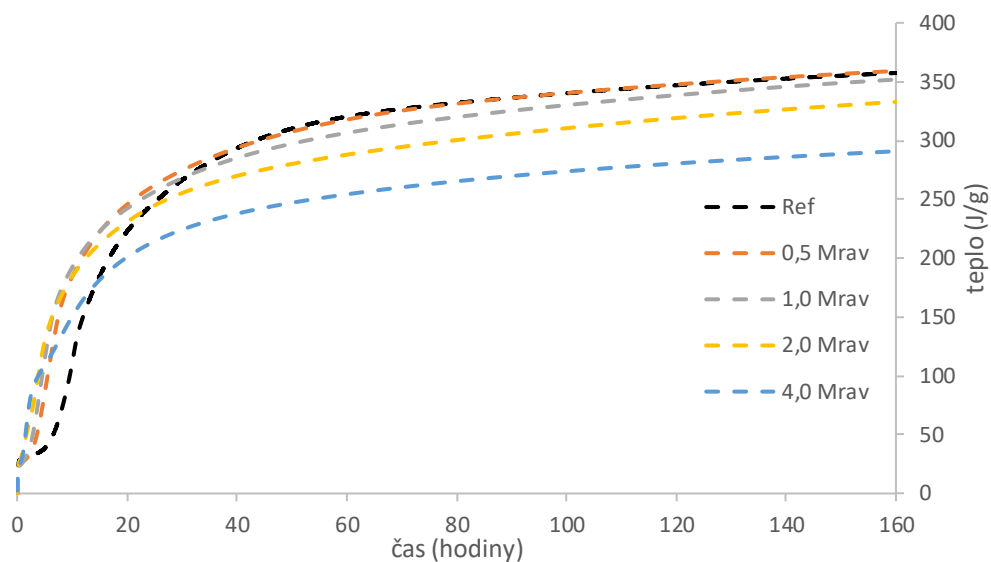
Obr. 32: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě mravenčanu vápenatého na vývoj tepelného toku



Obr. 33: Porovnání vlivu koncentrace Ca²⁺ ve formě mravenčanu vápenatého na délku indukční periody

Z porovnání hodnot minima v indukční periodě je patrné výrazné navýšení reakcí probíhající již během indukční periody. U vzorku s nejnižší koncentrací Ca²⁺ byla hodnota minima indukční periody zvýšena na hodnotu 0,7 mW/g (nárůst přibližně o 200 % oproti referenci). U vzorku obsahující 1,0 % Ca²⁺ byla hodnota minima stanovena na 1,2 mW/g (nárůst přibližně o 330 % oproti referenci). Nejvyššího rozdílu dosáhl vzorek obsahující 2,0 % Ca²⁺, jehož hodnota minima byla stanovena na 2,6 mW/g (nárůst přibližně o 620 % oproti referenci). Při koncentraci 4,0 % Ca²⁺ bylo pozorováno snížení hodnoty minima oproti koncentraci 2,0 %, kdy vzorek měl hodnotu minima v indukční periodě 2,04 (nárůst přibližně o 570 % oproti referenci). Lze konstatovat, že tato koncentrace již nenapomáhá hydrataci. Toto zvýšení a popřípadě snížení minima indukční periody při vyšších koncentracích CF pozoroval Zhiyuan et al. v případě směsi cementu a popílku [69]. Singh and Abha uvedli, že pro hydrataci C₃S je optimální dávkou koncentrace 2 % CF k cementu a dále již nedochází k výraznému ovlivnění hydratace (C₃S) [71]. Což by po přepočtu koncentrace CF na Ca²⁺ přibližně odpovídalo naměřeným datům (plochy hlavního hydratačního píku (Obr. 32).

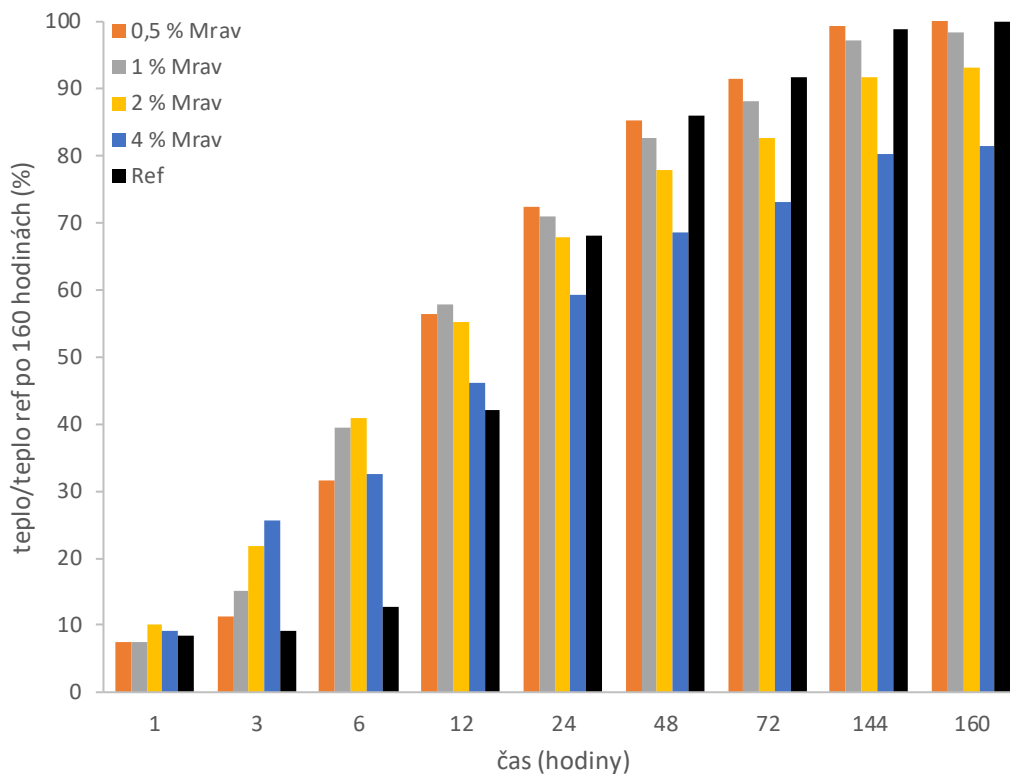
Z grafu závislosti vývoje tepla na čase je patrné (Obr. 34), že u vzorku obsahující 4 % Ca²⁺ došlo k výraznému snížení celkového množství hydratačního tepla po 160 hodinách. Je tedy pravěpodobné, že byla překročena koncentrace prospěšná pro hydrataci (důsledek popsán v kapitole 17.3). Ke snížení celkového hydratačního tepla došlo i v případě koncentrace 2,0 %, avšak zde je pravděpodobné, že by se rozdíl oproti referenci snížil při delším měření (při proložení lineární regresí bodů od 120. hodiny vykazoval vzorek 2,0 % vyšší nárůst než reference). Zbylé koncentrace generovaly srovnatelné hodnoty celkového hydratačního tepla po 160 hodinách.



Obr. 34: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě mravenčanu vápenatého na vývoj tepla

Z grafu zobrazujícím rychlost nárůstu hydratačního tepla (Obr. 35) lze odvodit, že vzorek obsahující nejnižší koncentraci Ca^{2+} do 3. hodiny vykazoval pouze malé rozdíly procentuálního množství tepla oproti referenci. Během 6. hodiny nastal výrazný rozdíl, kdy vzorek dosáhl již 30 % generovaného tepla (během 6. hodiny již nastalo maximum jeho hydratačního píku), kdy reference doposud vygenerovala pouze 12 % z celkového tepla reference po 160 hodinách. Ke srovnání hodnot vzorku obsahující 0,5 % Ca^{2+} a reference došlo až ve 48. hodině a hodnoty zůstaly srovnatelné i po 160 hodinách od počátku hydratace. Což odpovídá zjištění Singha et al. který uvedl že po 24 hodinách již nenastává nárůst stupně hydratace a při množství $\text{CF} > 2 \text{ hm. \%}$ již nepřispívá ke kladnému ovlivnění reakce C_3S [71].

Vzorky obsahující 1,0; 2,0 a 4,0 % Ca^{2+} vykazovaly rozdíly oproti referenci již od 3. hodiny. V 6. hodině byly u vzorků 1,0; 2,0 a 4,0 % Ca^{2+} procentuální množství generovaného tepla přibližně 40; 40 a 30 % celkového tepla reference po 160 hodinách. Je patrné, že vzorek obsahující 4,0 % i přes svůj rychlý počáteční nárůst zpomalil v 6. hodině ve vývoji tepla. Rychlost zpomalení se zvyšovala a po 160 hodinách dosáhl pouze 80 % generovaného tepla oproti celkovému teplu reference po 160 hodinách. Podobný efekt se uplatnil i u vzorku obsahující 2,0 % Ca^{2+} , ale nebyl tolik výrazný.



Obr. 35: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě mravenčanu vápenatého na vývoj tepla dle maximálního tepla reference

15.4 Vliv dusičnanu vápenatého na hydrataci systému cement-křemičitý úlet

Vliv CN na vývoj tepelného toku je zobrazen v grafu (Obr. 36). Použité koncentrace 0,5; 1,0; 2,0 a 4,0 % Ca^{2+} jsou ekvivalentem 2,0; 4,0; 7,7 a 14,6 % CN ke hmotnosti pojiva.

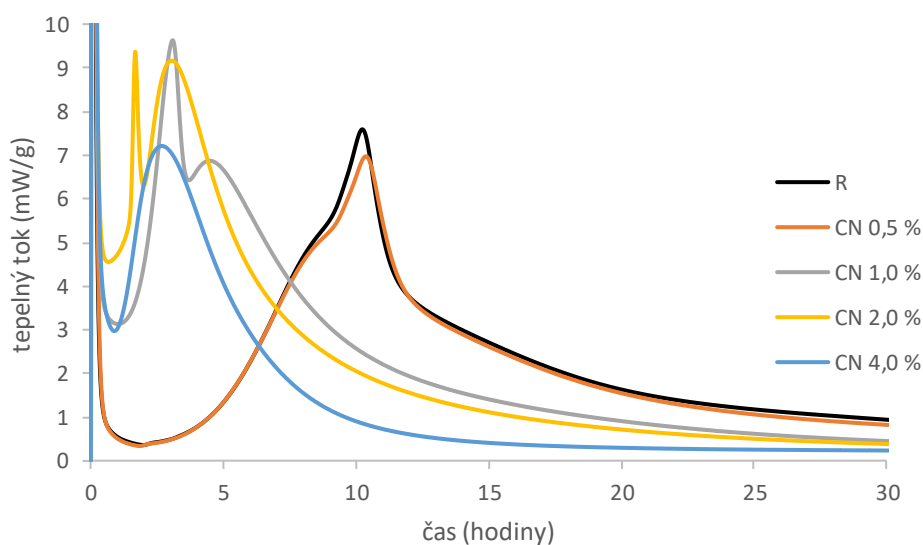
Vzorek s nejnižší koncentrací Ca^{2+} ve formě CN nevykazoval téměř žádné změny oproti referenci. Jedinou změnou je pokles hodnoty hlavního hydratačního píku (6,98 mW/g pokles oproti referenci přibližně o 8 %). Což podporuje závěr Bosta et al., jenž uvedl, že se při přidání 1 hm. % mírně sníží hlavní hydratační pík oproti referenci cementové pasty [72].

Vzorky obsahující 1,0 a 2,0 % Ca^{2+} dosáhly výraznějšího maxima hlavního hydratačního píku. Pro vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} se jednalo o hodnotu 9,64 mW/g (výrazný nárůst oproti referenci, a to o přibližně o 27 %). Vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} dosáhl hodnoty maxima hlavního hydratačního píku 9,37 mW/g (nárůst o 23 % oproti referenci). U vzorku obsahující nejvyšší koncentraci Ca^{2+} došlo k výraznému snížení hodnoty hlavního hydratačního píku (7,21 mW/g), a to až mírně pod hodnotu reference (pokles o 5 % oproti referenci). Dle maximálních hodnot hlavních hydratačních píků lze usoudit, že optimální dávkou byl vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} (4,0 % CN). U vzorku obsahujícího 4,0 % Ca^{2+} (14,6 % CN) byla překročena účinná dávka, což lze potvrdit i výrazně menším množstvím vyvinutého tepla po 160 hodinách (Obr. 38). Existuje několik studií zabývajících se optimálním množstvím CN pro urychlení hydratace, jejichž závěry se rozcházejí v závislosti na použitém typu cementu. Dle Oeye et al., jenž používali cement PC II/V nastalo

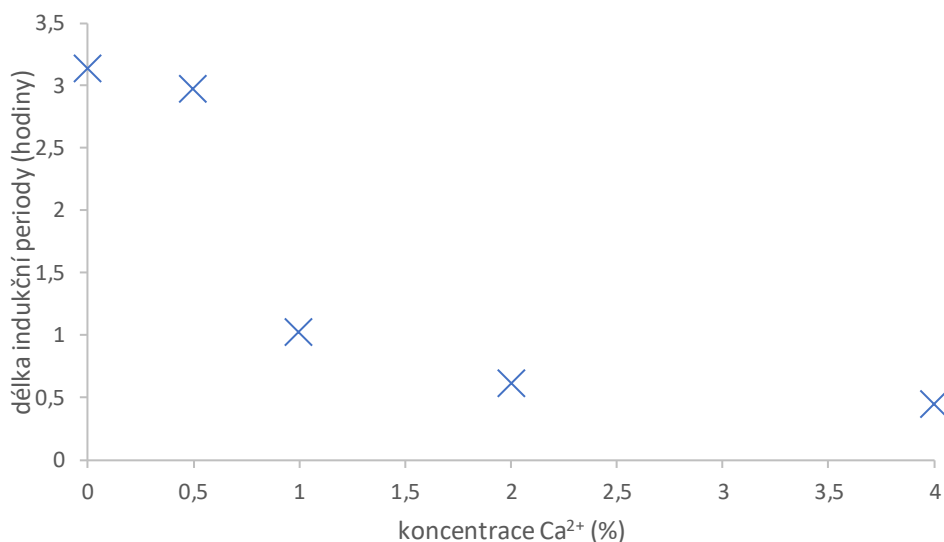
vlivem přidání 2 % CN k navýšení hlavního hydratačního píku oproti referenci, což odpovídá měření. Avšak dále uvedli, že při přidání 4 % CN dochází k poklesu hlavního hydratačního píku, což odporuje výsledkům měření diplomové práce. Důvodem je nejspíše přítomnost SF a zejména jiný typ použitého cementu [73].

Délky indukční periody v závislosti na množství dodaného Ca^{2+} ve formě CN jsou znázorněny v grafu (Obr. 38). Jak můžeme pozorovat v grafu, tak v případě nejnižší koncentrace téměř nedošlo ke změně délky indukční periody (délka indukční periody zkrácena přibližně o 0,1 hodiny). S rostoucím množstvím Ca^{2+} však narůstala i míra zkrácení indukční periody. Pro vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} se jednalo o délku 1,0 hodiny (což je zkrácení přibližně 2,1 hodiny oproti referenci). Následně se rychlost zkrácení délky indukční periody začala zpomalovat a pro vzorek obsahující 2,0 % dosáhla hodnoty 0,6 hodiny (přibližné zkrácení o 2,5 hodiny oproti referenci) a pro nejvyšší koncentraci byla stanovena hodnota 0,4 hodiny (zkrácení přibližně o 2,7 hodiny oproti referenci). Je patrné, že při takto nízkých hodnotách délky indukční periody hrozí zhoršení zpracovatelnosti.

Mihai Marius Rusu et al. popsali funkci akcelerace cementu za použití CN jako urychlení reakce zejména počáteční hydratace C_3A a v menší míře i urychlení hydratace C_3S a C_2S podporou tvorby CH [74]. Chikh poukázal na rozdíl mezi cementem obsahujícím vyšší a nižší množství aluminátových fází, kdy při nižším množství aluminátových fází závisí urychlení zejména na obsahu belitu. S vyšším obsahem belitu a nízkým obsahem aluminátových zaznamenal zkrácení doby tuhnutí o 20 % [75] (což potvrzuje, že je CN vhodný i pro použitý cement v diplomové práci). Wang et al. upozornil na stále neobjasněnou roli aniontu dusičnanu [76] a Abdelrazig poukázal na možnost vzniku komplexů na povrchu hydratujících C_3S , které by mohly navýšit rychlost hydratace [77].



Obr. 36: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě dusičnanu vápenatého na vývoj tepelného toku

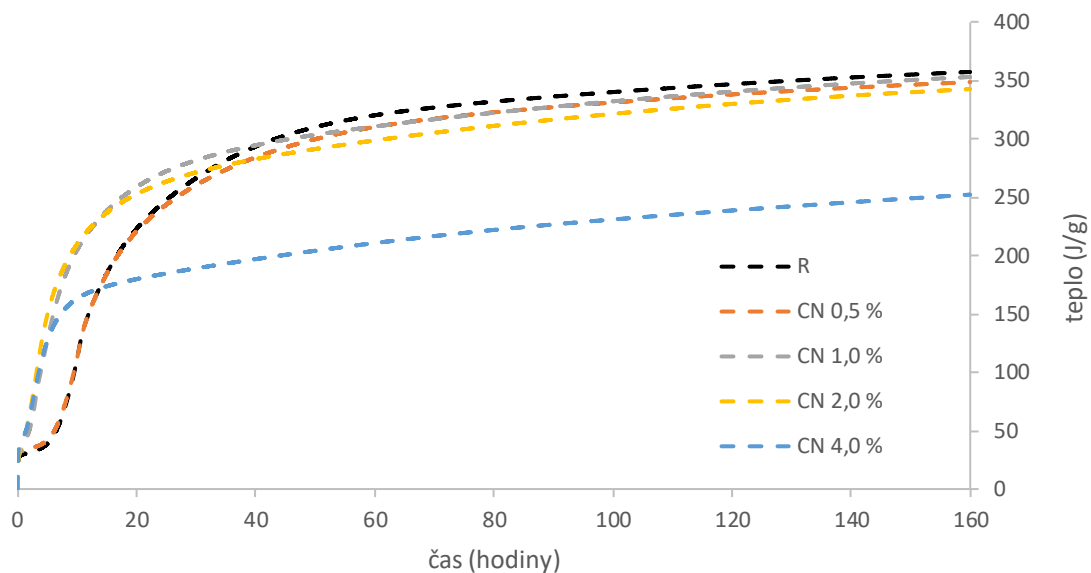


Obr. 37: Porovnání vlivu koncentrace Ca²⁺ ve formě dusičnanu vápenatého na délku indukční periody

Z porovnání minimálních hodnot indukční periody je patrný výrazný vliv CN. Tento jev se však neprojevil u nejnižší použité koncentrace Ca²⁺, kde se hodnota minima lišila pouze velmi mírně oproti referenci (0,33 mW/g, což je pokles oproti referenci přibližně o 6 %), což koresponduje se stejnou koncentrací Ca²⁺ ve formě oxidu a hydroxidu.

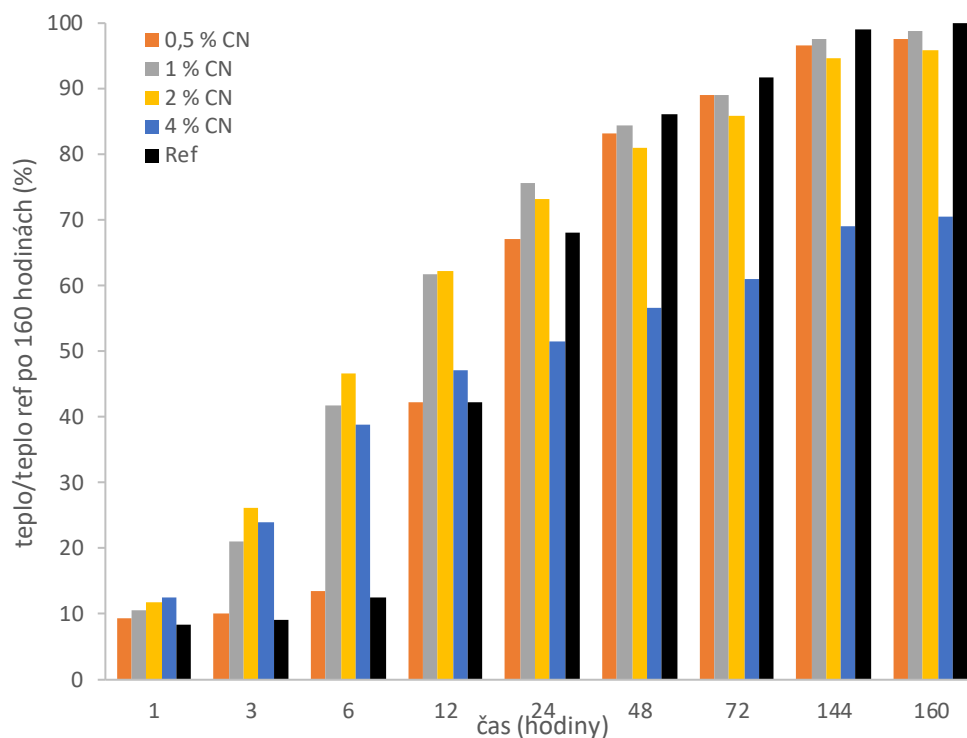
U vzorku obsahujícího 1,0 % Ca²⁺ došlo k výraznému navýšení na hodnotu 2,78 mW/g (což je navýšení přibližně o 780 % oproti referenci). Nárůst rozdílu byl zpomalen pro navýšení koncentrací Ca²⁺ kdy vzorek obsahující 2,0 % dosáhl hodnoty 4,20 mW/g (navýšení o 1180 % oproti referenci). U vzorku s nejvyšší koncentrací Ca²⁺ došlo k poklesu hodnoty minima jaké bylo u vzorku obsahující 1,0 % (tedy nárůst oproti referenci opět přibližně o 730 %).

Z grafu celkového vývoje tepla od počátku hydratace do 160 hodin (Obr. 38) jde na první pohled vidět zásadní úbytek tepla vzorku obsahující 4 % Ca²⁺ ve formě CN, kdy vzorek po 160 hodinách vygeneroval pouze 70 % tepla oproti referenci. Lze tedy konstatovat, že tato koncentrace (v přepočtu 14,6 %) negativně ovlivňuje hydrataci, což bylo zjištěno i ve studiích, popsanych na začátku kapitoly. Ostatní vzorky dosáhly rovněž nižších hodnot tepla po 160 hodinách, ale rozdíl nebyl natolik výrazný.



Obr. 38: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě dusičnanu vápenatého na délku indukční periody

Zajímavé je sledovat procentuální vývoj tepla v určitých hodinách v grafu (Obr. 39), kdy ve 3. hodině došlo k prudkému nárůstu vygenerovaného tepla u vzorků 1,0; 2,0 a 4,0 % Ca^{2+} (21; 26 a 24 % celkového tepla reference po 160 hodinách, zatímco reference po 3 hodinách dosáhla pouze 9 % své hodnoty celkového tepla po 160 hodinách. V 6. hodině došlo k navýšení tohoto rozdílu, kdy vzorky dosahovaly 42; 47 a 49 % vygenerovaného tepla reference po 160 hodinách, zatímco reference dosáhla pouze 13 % své hodnoty celkového tepla po 160 hodinách. Od 6. hodiny se vzorky obsahující 1,0; 2,0 a 4,0 % Ca^{2+} nacházejí ve fázi zpomalující se hydratace a vzorek reference dorovnal svoji tepelnou ztrátu v rozmezí 24–48 hodin od počátku hydratace. Vzorek obsahující 0,5 % Ca^{2+} vykazoval velmi podobnou rychlost vývoje tepla jako reference.



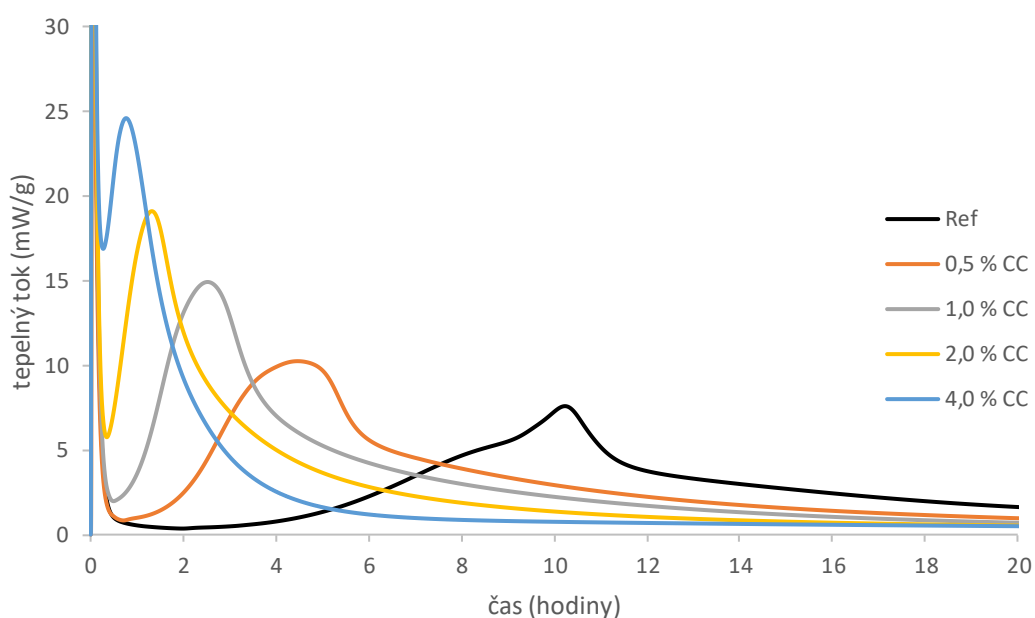
Obr. 39: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě dusičnanu vápenatého na vývoj tepla dle maximálního tepla reference

15.5 Vliv chloridu vápenatého na hydrataci systému cement-křemičitý úlet

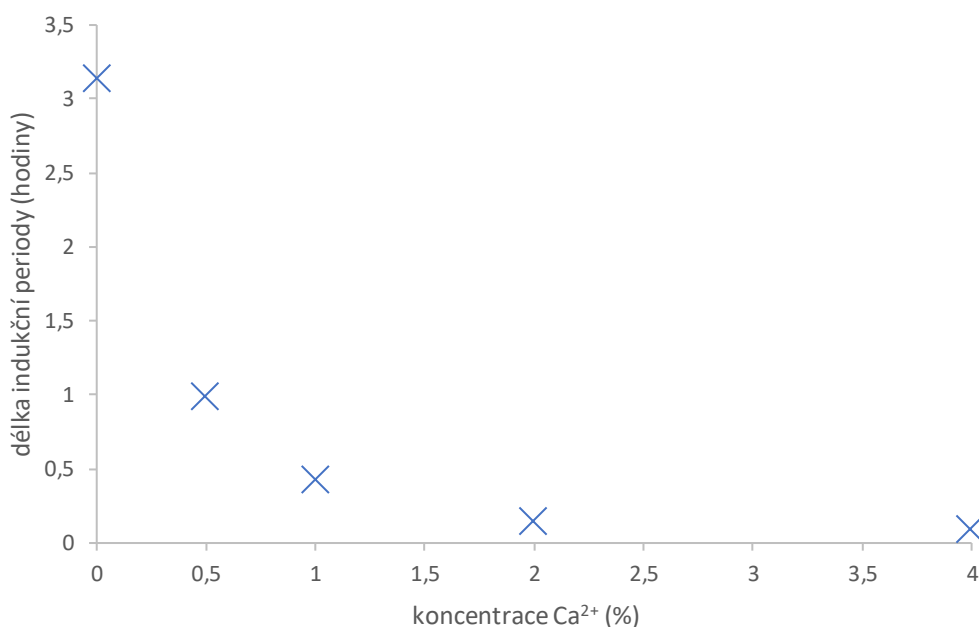
Z grafu (Obr. 40) je patrné výrazné ovlivnění výšky hlavního hydratačního píku, a to při jakékoliv použité koncentraci Ca^{2+} ve formě CC. Při přepočtu na koncentraci sloučeniny v pastě se jedná o koncentrace 1,37; 2,72; 5,35 a 10,34 %.

Pro koncentraci 0,5 % Ca^{2+} bylo pozorováno navýšení hlavního hydratačního píku na hodnotu 10,25 mW/g (což je navýšení o 35 % oproti referenci). V případě koncentrace 1,0 Ca^{2+} byla hodnota hlavního hydratačního píku stanovena na 14,94 mW/g (navýšení přibližně o 97 % oproti referenci). Pro koncentraci 2,0 % Ca^{2+} byla hodnota maxima hlavního hydratačního píku stanovena na 19,12 mW/g (navýšení přibližně o 150 % oproti referenci) a pro nejvyšší koncentraci byla hodnota maxima stanovena na 24,62 mW/g (navýšení přibližně o 224 % oproti referenci). Z výše zmíněných hodnot je patrný téměř lineární nárůst hodnoty maxima, a to i v případě nejvyšší koncentrace. Toto zjištění nebylo pozorováno u ostatních použitých sloučenin obsahující vysoké koncentrace Ca^{2+} . Navýšení hodnoty hlavního hydratačního píku s poměrně lineárním průběhem bylo pozorováno Oeyem a kol. v případě cementu s nízkým obsahem aluminátových fází [73]. Podobný jev pozorovala Shanahanová a kol., která rovněž pozorovala navýšení hodnoty hlavního hydratačního píků různých druhů cementů, ale upozornila na přítomnost alkálií v cementu [78] (v případě diplomové práce a použitého cementu se jedná o zanedbatelný rozdíl).

V případě délky indukční periody došlo také k výraznému ovlivnění (Obr. 41), a to již v případě koncentrace $0,5 \text{ Ca}^{2+}$ na hodnotu 0,9 hodiny (zkrácení přibližně o 2,2 hodiny oproti referenci). S vyšším přídatkem Ca^{2+} se indukční perioda zkracovala na 0,4; 0,2 a 0,1 (zkrácení přibližně o 2,7; 3 a 3,1 hodiny oproti referenci). Při takovém zkrácení indukční periody je silně ovlivněná zpracovatelnost (pevnosti). Zkrácení doby tuhnutí bylo rovněž pozorováno za použití CC v případě bílého PC Bortoluzziem a kol., kde doba tuhnutí byla zkrácena téměř o 70 % při přidání 10 % CC k cementu [79]. Wiltbank a kol. uvedli, že i koncentrace 15 % CC k cementu stále snižuje dobu tuhnutí [80].



Obr. 40: Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě chloridu vápenatého na vývoj tepelného toku

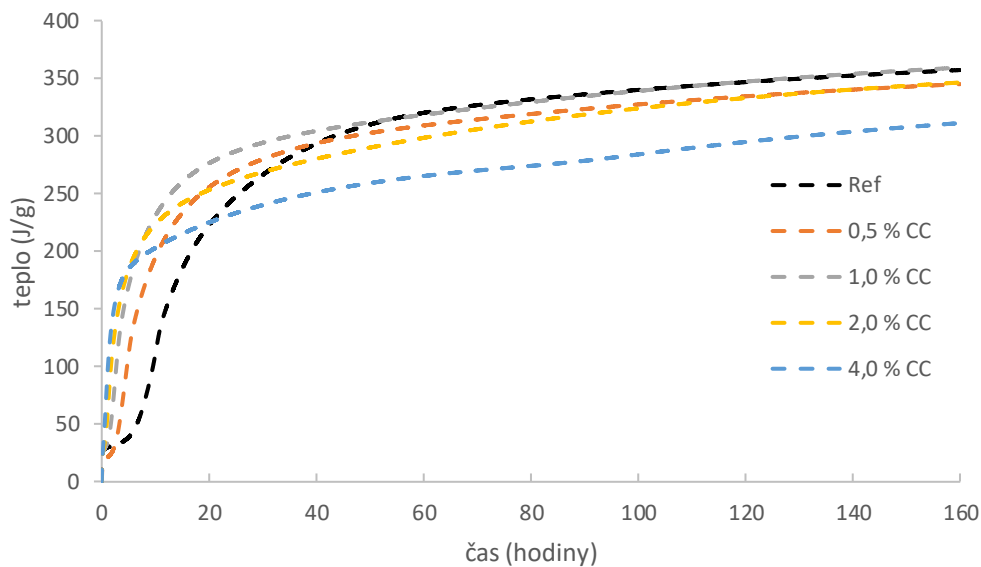


Obr. 41: Porovnání vlivu koncentrace Ca²⁺ ve formě chloridu vápenatého na délku indukční periody

Dle hodnoty minima v indukční periodě je rovněž možné pozorovat trend navýšení míry průběhu reakcí oproti referenci (ačkoliv s rozdílným průběhem oproti ostatním sloučeninám, kdy se vzorky svým vývojem prakticky kopírují až do dosažení svých hodnot minima). U vzorku obsahující 0,5 % Ca²⁺ byla hodnota minima stanovena na 0,84 mW/g (nárůst oproti referenci přibližně o 134 %). Nárůst hodnoty minima probíhal přibližně lineárně, kdy vzorek obsahující 1,0 % Ca²⁺ měl hodnotu minima 1,98 mW/g (nárůst přibližně o 450 % oproti referenci), vzorek obsahující 2,0 % Ca²⁺ měl hodnotu minima 5,76 mW/g (nárůst přibližně o 1510 %) a vzorek obsahující nejvyšší množství Ca²⁺ dosáhl hodnoty 16,90 mW/g (nárůst přibližně o 4600 % oproti referenci). Zajímavým úkazem jsou hodnoty minima dvou nejvyšších koncentrací, kdy vzorek s nejvyšší koncentrací Ca²⁺ svoji hodnotou minima přesáhl hodnotu maxima reference i veškerých vzorků z různých sloučenin. To bylo kromě přídavku iontů Ca²⁺ a Cl⁻ způsobeno i přídavkem hydratačního tepla CC, které během indukční periody pravděpodobně stále probíhalo.

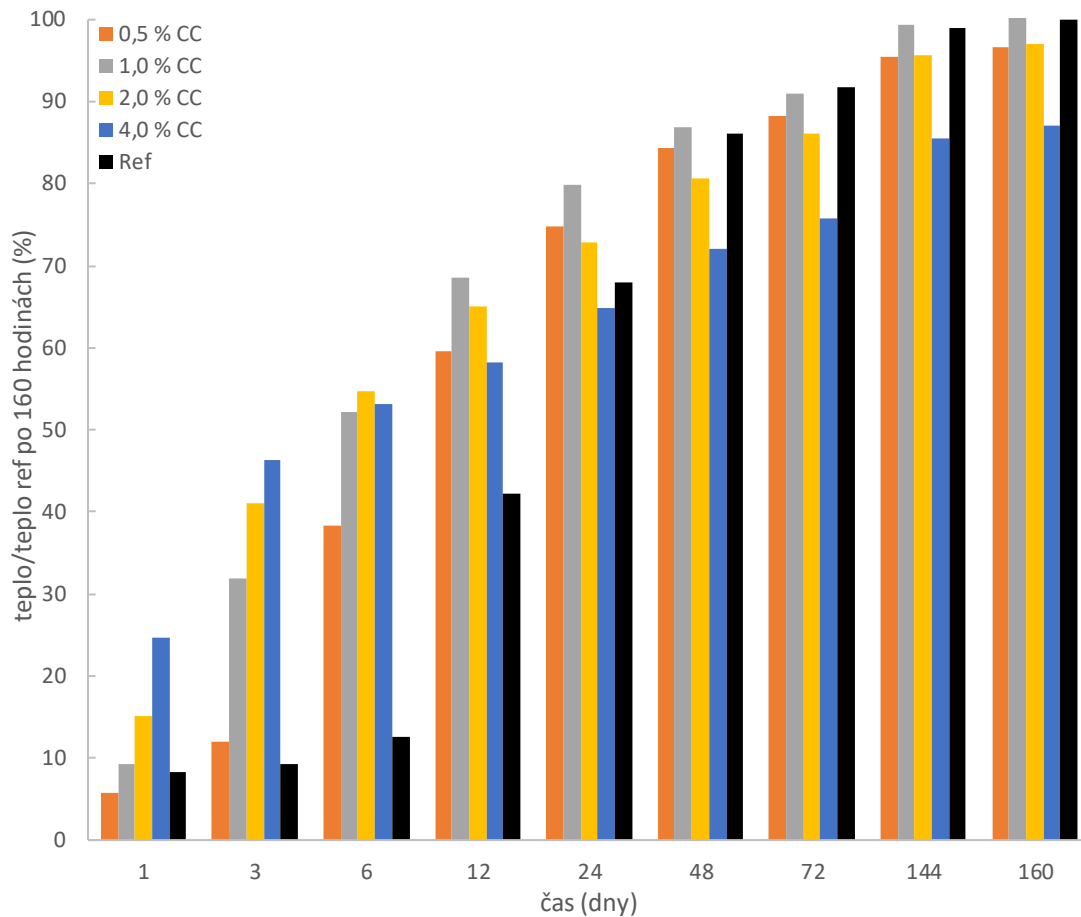
Z grafu (Obr. 42) vývoje celkového tepla můžeme pozorovat výrazný pokles v případě vzorku obsahující 4 % Ca²⁺. To bylo pravděpodobně způsobeno překročením prospěšné koncentrace CC (10,34 %), ale z části také rychlým vývojem tepla v počátečních minutách, které bylo ztraceno při přípravě vzorku.

Ostatní koncentrace dosáhly po 160 hodinách srovnatelné hodnoty celkového tepla (ovlivnění možné faktorem zředění).



Obr. 42: Porovnání vlivu koncentrace Ca²⁺ ve formě chloridu vápenatého na délku indukční periody

Rychlost nárůstu vývoje tepla je znázorněna v grafu (Obr. 43). V první hodině od počátku hydratace je možné pozorovat navýšení množství tepla u vzorků obsahující 1,0; 2,0; a 4,0 % Ca²⁺, kdy vzorky vygenerovaly 9; 15; 25 % množství tepla z hodnoty dosažené referencí po 160 hodinách (reference v první hodině od počátku hydratace dosáhla 8 % své celkové hodnoty). Rozdíl oproti referenci byl zvyšován do 6. hodiny, tedy po maximum hlavního hydratačního vzorků všech vzorků. Vzorek obsahující 0,5 % Ca²⁺ dosáhl po 6 hodinách 39 % tepla reference po 160 hodinách, 1,0 % Ca²⁺ 52 % tepla reference po 160 hodinách, pro 2 % Ca²⁺ byla hodnota tepla 55 % reference po 160 hodinách a pro vzorek obsahující nejvyšší koncentraci Ca²⁺ vygeneroval 53 % tepla reference po 160 hodinách. V 6. hodině je tedy možné pozorovat zpomalení vývoje tepla vzorku obsahující 4 % Ca²⁺. Ve 12. hodině (oblast za maximum hlavního hydratačního píku reference) zkracovala reference rozdíly v množství vygenerovaného tepla a ve 48. hodině byly rozdíly srovnány. Což koresponduje se Shiedelerem a kol. společně s Bentzem a kol. kteří uvedli, že akcelerační efekt CC na hydrataci cementu není pozorován po 24. hodině od počátku hydratace [78] [81].



Obr. 43 Porovnání vlivu koncentrace Ca^{2+} ve formě chloridu vápenatého na vývoj tepla dle maximálního tepla reference

15.6 Porovnání vlivu sloučenin obsahujících Ca^{2+} na hydrataci

Porovnání vlivu sloučenin obsahující Ca^{2+} bylo provedeno v závislosti na koncentraci Ca^{2+} k pojivu. Je však důležité nezapomínat na koncentraci samotných sloučenin, která se v závislosti na molekulární hmotnosti měnila. Dochází tak výraznému ovlivnění, kdy koncentrace dodaných kationtů je stejná, ale množství dodaných aniontů se liší (což výrazně ovlivňuje hydrataci i rozpustnost látek). Přepočtené koncentrace sloučenin jsou popsány (kapitola 10.1) a pro snadnější orientaci jsou uvedeny i v následující tabulce:

Tabulka 8: Hodnoty přepočtených koncentrací sloučenin z koncentrací Ca^{2+}

Ca^{2+} (hm. %)	0,5	1,0	2,0	4,0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)	0,92	1,83	3,64	7,15
CaO (%)	0,70	1,39	2,78	5,51
$\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (%)	1,61	3,18	6,21	11,92
CaCl_2 (%)	1,37	2,72	5,35	10,34
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bezvodý (%)	2,02	3,97	7,71	14,57

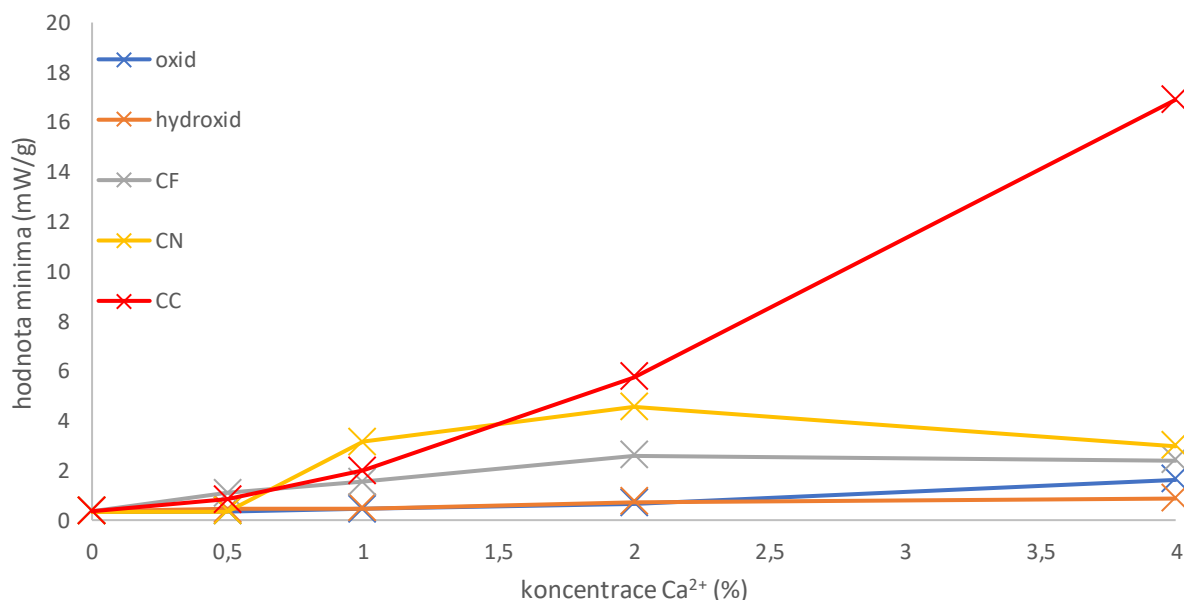
V následujících odstavcích bude uvedeno srovnání jednotlivých sloučenin. Samotné hodnoty jsou uvedeny v předcházejících kapitolách.

Jak můžeme pozorovat z grafu (Obr. 44), tak během koncentrace 0,5 % Ca^{2+} dosáhl nejvyšší hodnoty minima vzorek obsažen v CF, následně CC a vzorky ve formě oxidu, hydroxidu a CN dosáhly srovnatelných hodnot jako reference.

Pro koncentraci 1,0 % Ca^{2+} došlo k výrazné změně v případě CN, jenž nejvíce navýšil svoji hodnotu minima v indukční periodě, po které následoval vzorek CC, jenž předstihl CF. Vzorky ve formě oxidu a hydroxidu měly podobný vývoj a hodnotu mírně vyšší než hodnota reference.

V případě koncentrace 2,0 % Ca^{2+} dosáhl stabilním nárůstem hodnoty svého minima vzorek ve formě CC, nižší hodnoty dosáhl vzorek ve formě CN, jehož hodnota v této koncentraci již zpomalovala nárůst hodnoty minima (hodnota regrese intervalu 0,5–1,0 % byla výrazně nižší než hodnota 1,0–2,0 %). Pro vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} ve formě CF byl pozorován podobný efekt. Vzorky ve formě oxidu a hydroxidu dosáhly podobných hodnot, které byly vyšší než reference.

V případě koncentrace 4,0 % Ca^{2+} ve formě CC stále narůstala hodnota minima v indukční periodě a vzorek dosáhl výrazně vyšších hodnot než ostatní sloučeniny (možný příspěvek rozpouštěcího tepla). I přes snížení hodnoty minima sloučeniny CN byla hodnota minima nadále vyšší než CF. Nejnižších hodnot dosáhly opět vzorky oxidu a hydroxidu, kde v rozmezí mezi 2–4 % došlo k navýšení rozdílu v případě oxidu oproti hydroxidu (dáno rozpustností látek, protože CaO spotřebuje vodu na svoji hydrataci, proto má rozpustnost nižší).



Obr. 44: Porovnání minima

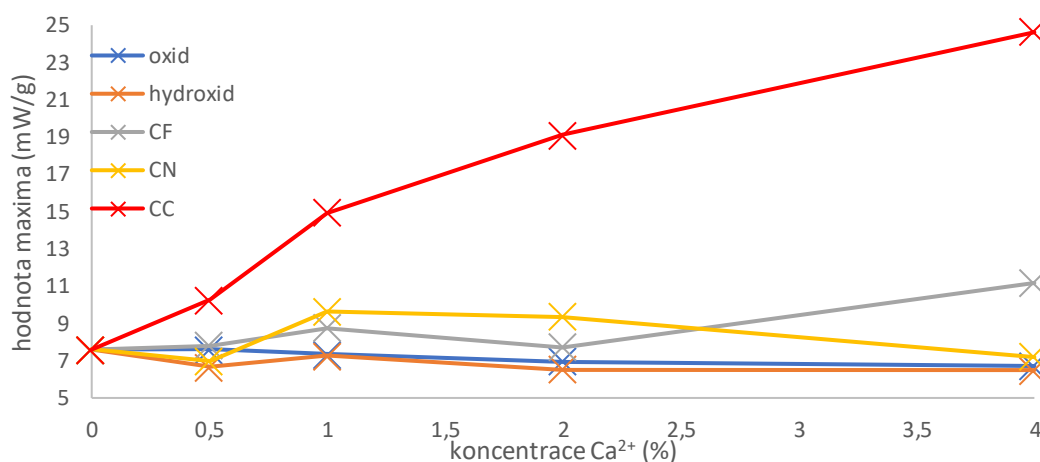
V grafu (Obr. 45) jsou porovnány maximální hodnoty hlavních hydratačních píků. Znovu je opakován trend výrazné odlišení výšky hlavního hydratačního píku v případě sloučeniny CC ve všech koncentracích. V následujících odstavcích již nebudou diskutovány.

Pro koncentraci 0,5 % Ca^{2+} dosáhl mírného navýšení oproti referenci pouze vzorek obsahující sloučeninu CF. Kde vzorek obsahující sloučeninu CaO dosáhl srovnatelné hodnoty hlavního hydratačního píku. Vzorky obsahující CN a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dosáhly nižších hodnot oproti referenci, přičemž hydroxid dosáhl nejnižší hodnoty.

Pro koncentraci 1,0 % Ca^{2+} byl pozorován výrazný nárůst hodnoty maxima hlavního hydratačního píku pro CF i CN, přičemž přidání sloučeniny CN způsobilo vyšší nárůst (druhá nejvyšší hodnota po CC). Vzorek obsahující CaO vykazoval nižší hodnoty než reference, ale vyšší než v případě hydroxidu.

Během koncentrace 2,0 % Ca^{2+} byl pozorován poměrně strmý pokles v případě CF a mírnější pokles v případě CN (hodnota vzorku obsahující CN byla stále druhá nejvyšší).

Při nejvyšší koncentraci Ca^{2+} došlo k výraznému poklesu hodnoty maxima hlavního hydratačního píku vzorku obsahujícího CN ale naopak strmému nárůstu hodnoty vzorku obsahujícího CF.

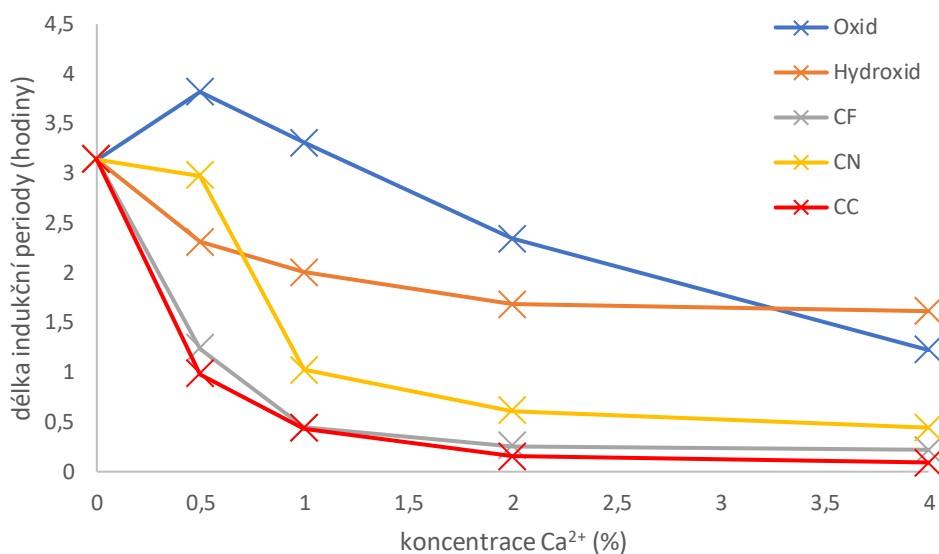


Obr. 45: Porovnání maxima

Z porovnání vlivu sloučenin na délku indukční periody (Obr. 46) je patrný velmi podobný vliv sloučenin CC a CF, jenž dosahovaly nejvyššího zkrácení, kdy CC dosahovalo mírně kratších délek indukční periody ve všech koncentracích (kdy je v obou případech ovlivněna zpracovatelnost).

Podobný tvar křivky je možné pozorovat i u sloučeniny CN, kde však nedošlo k takovému ovlivnění (hrozí ovlivnění zpracovatelnosti).

V porovnání přidání oxidu a hydroxidu do koncentrace 2,0 % Ca^{2+} dosáhl nižší délky indukční periody vzorek obsahující Ca^{2+} ve formě hydroxidu. Při nejvyšší použité koncentraci více zkracoval délku indukční periody vzorek obsahující Ca^{2+} ve formě oxidu.

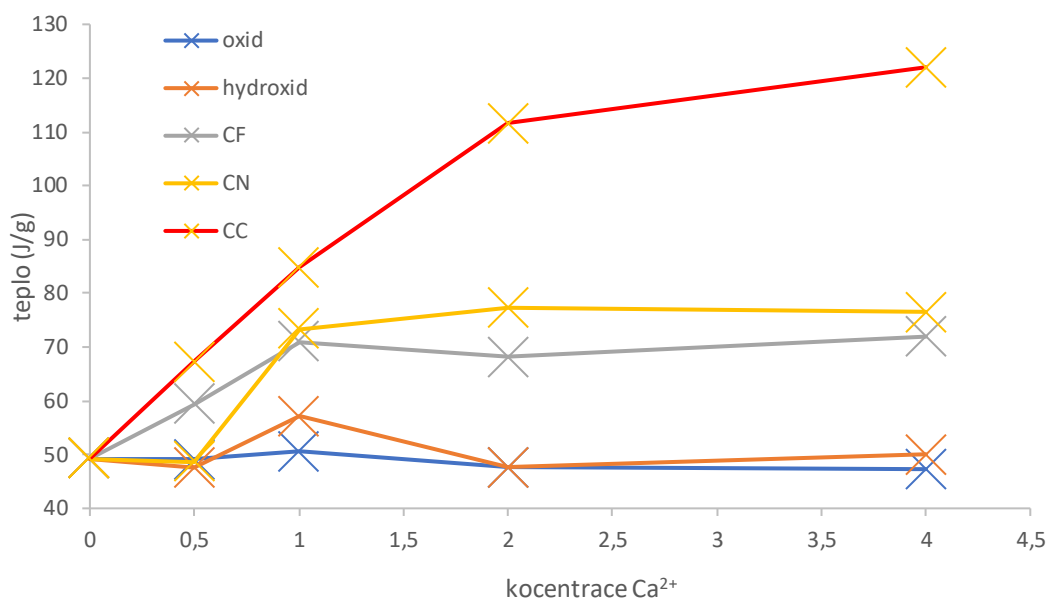


Obr. 46: Porovnání délky indukční periody

Délky indukční period byly určeny za použití derivací, kdy nejdříve byla určena hodnota indukční periody reference. Z hodnoty derivace v případě reference byla určena derivace odpovídající jednotlivých vzorků. Kdy začíná a končí indukční perioda bylo stanovena tak, že hodnota derivace byla přepočtena zohledněním intenzity minima v indukční periodě a maxima hlavního hydratačního píku).

Pro pozorování vlivu sloučenin na probíhající pucolánovou reakci byl obdobným způsobem, jak v případě indukční periody vybrán úsek, ze kterého byl stejný příspěvek tepla vlivem hydratace cementu (ze stejné části hydratační křivky- bod odpovídající 5 % hlavního hydratačního píku za maximem reference). Bylo dbáno na to, aby byla použita stejná oblast křivky, a tak i příspěvek hydratace cementu k celkovému hydratačnímu teplu byl srovnatelný pro všechny vzorky. Kvůli rozdílným tvarům křivek tepelného toku, nebudou hodnoty porovnávány podrobněji, ale spíše jen jako menší či vyšší ovlivnění.

Ze souhrnného grafu (Obr. 47) je patrné nejvyšší ovlivnění v případě sloučeniny CC ve všech použitých koncentracích. Sloučenina CN ovlivnila více pucolánovou reakci v případě koncentrace 0,5 % Ca²⁺ než stejné koncentrace v případě sloučenin CF, CaO a Ca(OH)₂. Při koncentraci 1,0 % Ca²⁺ byl vliv CN a CF srovnatelný a při vyšších koncentracích dosahovala sloučenina CN vyššího kladného ovlivnění než CF. Ovlivnění pucolánové reakce za přídavku CaO a Ca(OH)₂ nebylo pozorováno (snad kromě mírného ovlivnění v případě koncentrace 1,0 % Ca²⁺ ve formě a Ca(OH)₂). Tato zjištění byla podpořena termickou analýzou (kapitola 19) a difraktometrií (kapitola 21).



Obr. 47: Porovnání vlivu pucolánové reakce

Celkově bylo nejvyšší kladné ovlivnění hydratace pozorováno při dodání sloučeniny CC, následně CN, popřípadě CF jejichž vliv byl podobný a záleží na parametru posouzení. To samé platí i v případě hydroxidu a oxidu, kde bylo pozorována pouze malá změna oproti referenci.

16. Hodnoty průměrů po setřesu pasty

V kapitole bude popsán vliv koncentrace sloučenin vztažený na Ca²⁺ na konzistenci čerstvé pasty (Tabulka 9, Tabulka 10) a změna hmotnosti po ošetření ve vodě připravených zatvrdlých past.

Tabulka 9: Naměřené hodnoty průměrů čerstvě pasty vzorků před o po 10 otresech na střešacím stolku

Sloučenina	0,5 % Ca ²⁺		1,0 % Ca ²⁺		2,0 % Ca ²⁺		4,0 % Ca ²⁺	
	D _{před} otresem (mm)	D _{po} otrese (mm)	D _{před} otresem (mm)	D _{po} otrese (mm)	D _{před} otresem (mm)	D _{po} otrese (mm)	D _{před} otresem (mm)	D _{po} otrese (mm)
CaO	100x100	115x115	100x100	112x112	100x100	105x108		
Ca(OH) ₂	102x104	140x140	100x100	135x140	100x100	135x130	100x100	120x115
CF	120x120	180x180	110x110	175x175	110x105	165x170	105x105	165x165
CN	115x115	170x170	125x120	185x190	120x120	185x185	120x120	185x185
CC	110x105	175x175	135x140	190x200	125x125	180x180	105x100	150x150

Tabulka 10: Naměřené hodnoty průměrů čerstvě pasty reference před o po 10 otresech na střešacím stolku

	D _{před} otresem (mm)	D _{po} otrese (mm)
Reference	102x104	140x145

V případě použití CaO byl pozorován velký vývoj tepla po počátečním smíchání s vodou (kapitola 15.1). Tento vývoj přispěl k rychlejšímu zatuhnutí, které tak nebylo ovlivněno pouze dodáním iontů. Proto se hodnoty průměrů „koláče“ pasty zmenšují se zvyšující se koncentrací. Tento efekt dosáhl extrému v případě koncentrace 4,0 % Ca²⁺, kdy vlivem velkého vývoje tepla, byla ovlivněna hydratace natolik, že došlo k zatuhnutí vzorku již během míchání. Dosažené hodnoty průměrů byly nižší než reference.

Podobný efekt byl pozorován i v případě dodání Ca(OH)₂, kdy se zvyšující se koncentrací docházelo ke snížení průměru „koláče“ pasty. Nebyl ale natolik výrazný jak v případě CaO, což bylo pravděpodobně způsobeno výrazně nižším vývojem tepla Ca(OH)₂ při kontaktu s vodou. Dosažené hodnoty byly nižší než hodnota reference.

V případě dodání sloučeniny CF bylo pozorováno zvýšení ztekucení oproti referenci, což bylo připsáno jako funkce CF jako ztekucovadla past. Při zvýšení koncentrace však docházelo k postupnému snížení hodnoty průměrů z důvodu překročení množství CF, které bylo možné rozpustit v záměsové vodě. Všechny vzorky však dosáhly hodnot vyšší než reference.

Podobný efekt byl pozorován u přídatku sloučeniny CN, kdy došlo k navýšení hodnoty průměrů v intervalu od 0,5–1,0 % Ca²⁺, kdy v případě 2,0 % již došlo k mírnému snížení oproti koncentraci 1,0 % Ca²⁺. Vzorek obsahující 4,0 % Ca²⁺ dosáhl nejnižší hodnoty průměru (efekt byl oproti CF posunutý z důvodu vyšší rozpustnosti). Všechny vzorky však dosáhly vyšších hodnot průměrů než reference. Sloučenina CN fungovala jako ztekucovadlo pasty.

Po přidání sloučeniny CC bylo pozorován shodný průběh jak v případě CN. Kdy koncentrace do 1,0 % Ca²⁺ zvyšovala tekutost čerstvé pasty. Při vyšších koncentracích bylo pozorováno výraznější snížení než v případě CN (dáno pravděpodobně nižší rozpustností CC). Všechny vzorky dosáhly vyšších hodnot průměrů než reference. Sloučenina CC fungovala jako ztekucovadlo past při nižších koncentracích. Při samotné přípravě vzorků bylo pozorováno rychlé tuhnutí v případě vyšších koncentrací.

Vzájemné porovnání jednotlivých sloučenin nebude provedeno z důvodů rozdílných koncentrací aniontů, a proto i rozdílných koncentrací sloučenin.

17. Mechanické testy

V následujících kapitolách bude porovnán vliv sloučenin obsahujících Ca²⁺ na pevnosti v tahu za trojbodého ohybu a tlaku po 1, 3, 7 a 28 dnech.

17.1 Vliv oxidu vápenatého na pevnosti

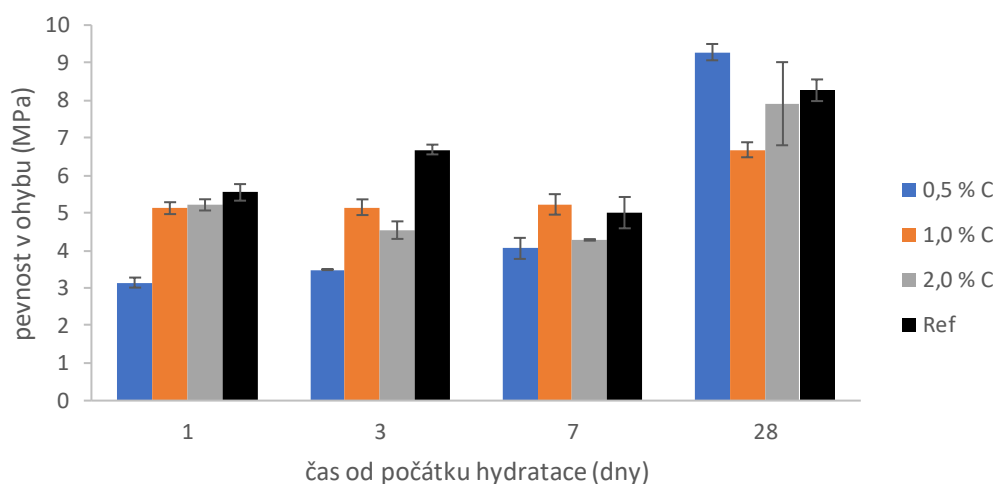
Jak můžeme sledovat v grafech (Obr. 48, Obr. 49), tak nebyly stanoveny mechanické vlastnosti pro vzorek obsahující 4 % Ca²⁺ ve formě CaO. To bylo způsobeno velmi rychlým zatuhnutím, které znemožnilo přípravu vzorků (dáno vysokým vývojem tepla při reakci CaO s vodou). Významné

snížení zpracovatelnosti bylo pozorováno i Antoniem a kol. v případě pojivového systému skládajícího se z cementu a přísady 5 a 10 % CaO [82].

Při přepočtu koncentrace Ca^{2+} na množství CaO se jedná o koncentrace 0,70; 1,39; 2,78; 5,51 %.

Z grafu (Obr. 48) je znázorněno, že se pevnost v tahu za trojbodého ohybu vzorku s nejnižší koncentrací byla do 7. dne nižší než u ostatních vzorků i reference. Avšak 28. den od počátku hydratace se pevnost tohoto vzorku zvýšila a dosáhla nejvyšších pevností. Vzorky obsahující 0,5 a 1,0 % Ca^{2+} vykazovaly po 1 dnu srovnatelné hodnoty pevnosti v tahu (v rámci odchylky), kdy od 3. dne dosáhly hodnot nižších než reference. Pro pevnost v tahu za trojbodého ohybu za použití CaO vyplývá, že koncentrace vyšší než 0,5 % Ca^{2+} negativně ovlivňovaly pevnost v tahu za trojbodého ohybu. Velké odchylky měření v případě koncentrace 2,0 Ca^{2+} byly zapříčiněny rychlým zatuhnutím.

Pevnost byla rovněž ovlivněna nízkou rozpustností (došlo k vysrážení a aglomeraci CH).

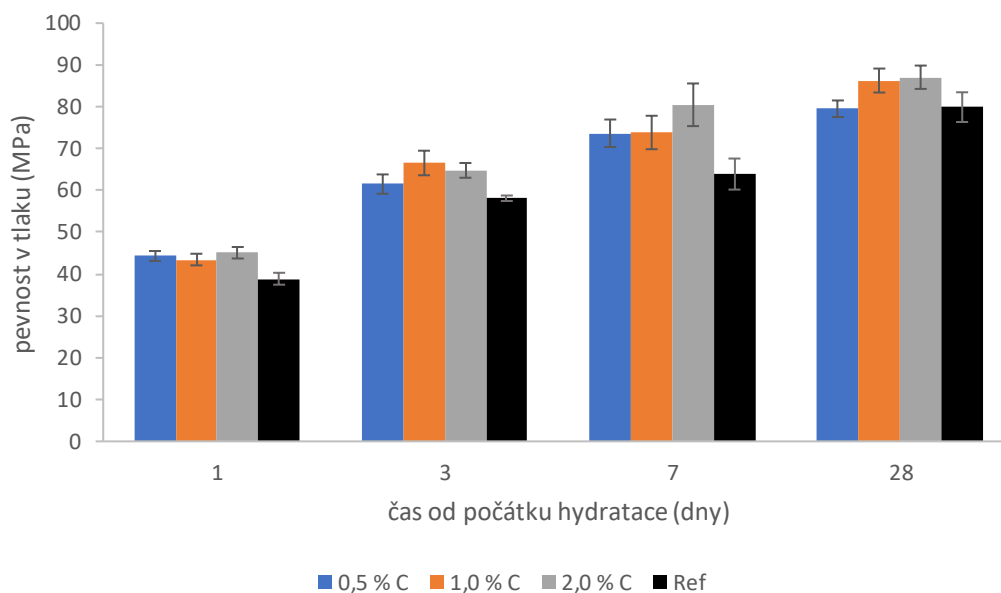


Obr. 48: Vliv přísady Ca^{2+} ve formě oxidu vápenatého pevnosti v tahu za trojbodého ohybu

V případě pevností v tlaku je možné pozorovat (Obr. 49) navýšení oproti referenci již během prvního dne od počátku hydratace vlivem dodání iontů Ca^{2+} . Pro vzorek obsahující 0,5 % Ca^{2+} byla pevnost přibližně navýšena na 44 ± 1 MPa (navýšení oproti referenci přibližně o 14 %, kdy u reference byla pevnost v tlaku po 1 dnu stanovena 38 ± 1 MPa). Vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} měl po 1 dni podobné hodnoty pevnosti v tlaku jako vzorek 0,5 % Ca^{2+} a vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} dosáhl po 1 dni od počátku hydratace pevnosti v tlaku 45 ± 1 MPa (navýšení přibližně o 16 %). Pevnosti v tlaku po 7 dnech od počátku hydratace vykazovaly navýšení rozdílu mezi vzorky s dodanými sloučeninami a referencí. Pro vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} se jednalo o 80 ± 5 MPa (nárůst přibližně o 25 % oproti referenci, která po 7 měla pevnost v tlaku 64 ± 4 MPa). V případě vzorků obsahujících 0,5 a 1,0 Ca^{2+} byly naměřeny srovnatelné pevnosti v tlaku o hodnotě 74 MPa (navýšení přibližně o 16 %).

Po 28 dnech od počátku hydratace měly vzorky obsahující 1,0 a 2,0 % srovnatelné pevnosti (86 ± 3 MPa a 87 ± 3 MPa, což je nárůst oproti referenci přibližně o 8 %, zatímco reference dosáhla pevnosti v tlaku 80 ± 4 MPa). Což se shoduje se zjištěním Mahbuba a kol., kteří uvedli, že přidání 2,0 % CaO k systému obsahující cement s 20 % popílku navýší pevnost v tlaku zhruba o 8 % [83].

Z měření je patrné že pro zvýšení pevnosti v tlaku nedostačuje koncentrace 0,5 % Ca^{2+} a koncentrace 1,0 a 2,0 % Ca^{2+} mají vzájemně podobný efekt. Ovlivnění přidáním Ca^{2+} ve formě CaO nezpůsobilo do 28 dnů od počátku hydratace výrazné změny. Což uvedl i Antonio a kol. v případě v případě systému, kde pojivem byl cement [82].



Obr. 49: Vliv přídavku Ca^{2+} ve formě oxidu vápenatého na pevnosti v tlaku

17.2 Vliv hydroxidu vápenatého na pevnosti

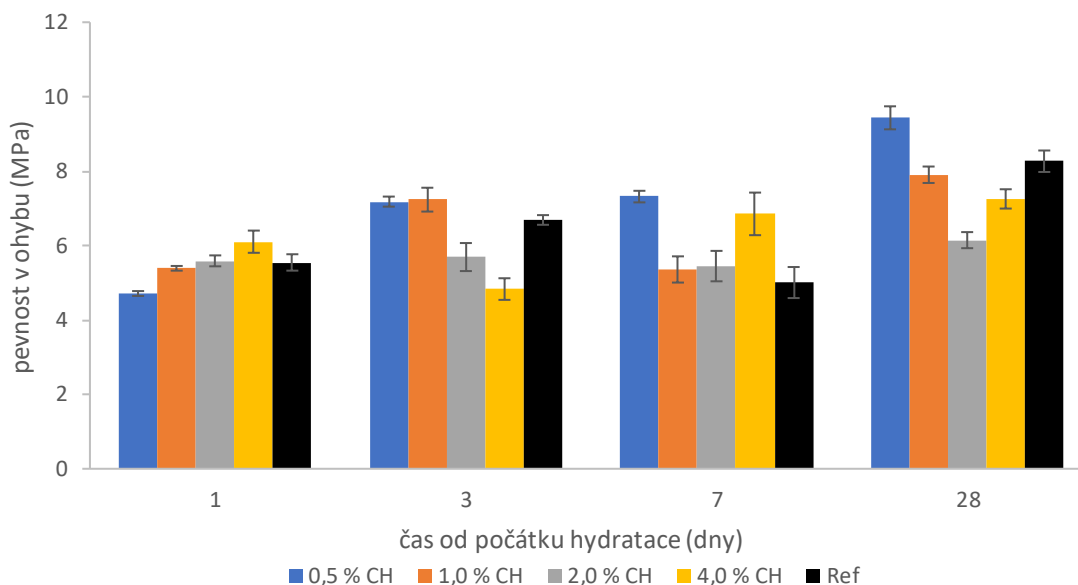
Dodáním Ca^{2+} ve formě $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bylo způsobeno snížení pevnosti v tahu za trojbodého ohybu vzorku obsahující 0,5 % Ca^{2+} po 1 dni od počátku hydratace. Pro vzorky obsahující koncentraci 1,0 a 2,0 % Ca^{2+} byla zaznamenána srovnatelná pevnost po 1 dnu. Vzorek obsahující nejvyšší koncentraci měl mírně vyšší pevnost než reference po 1 dni (přibližně o 10 %).

Po 3 dnech od počátku hydratace byla pozorována změna, kdy došlo k navýšení pevností pro vzorky obsahující 0,5 a 1,0 % Ca^{2+} (přibližně o 8 % oproti referenci). Dále bylo pozorováno výrazné snížení hodnoty pevnosti v tahu u vzorků 2,0 a 4,0 % Ca^{2+} (snížení přibližně o 14 a 36 % oproti referenci).

Vývoj hodnoty pevnosti v tahu za trojbodého ohybu vzorku obsahující 0,5 % Ca^{2+} zůstal zachován (navýšení oproti referenci přibližně o 46 %). Avšak vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} snížil

svoji pevnost (navýšení pouze o 7 % oproti referenci). Zajímavým úkazem je nárůst hodnoty pevnosti vzorku obsahující nejvyšší koncentraci Ca^{2+} (navýšení oproti referenci přibližně o 36 %).

Po 28 dnech od počátku hydratace byl pozorován podobný trend jako v případě použití CaO a to, že vyšší hodnoty, než reference dosáhl pouze vzorek s nejnižší použitou koncentrací Ca^{2+} (navýšení oproti referenci přibližně o 15 % na hodnotu $9,4 \pm 0,3$ MPa). Pro zachování pevnosti v tahu za trojbodého ohybu je vhodné použít nižší koncentrace dodávaných Ca^{2+} .



Obr. 50: Vliv přidavku Ca^{2+} ve formě hydroxidu vápenatého na pevnosti v tahu za trojbodého ohybu

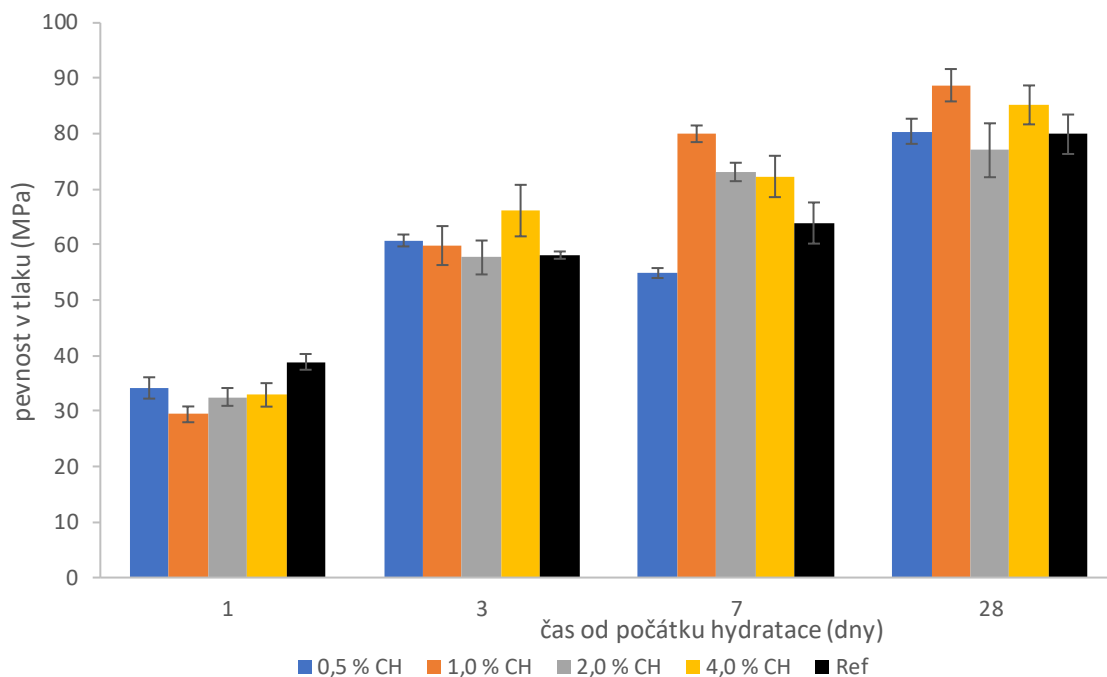
Z vývoje pevností v tlaku (Obr. 51) je patrné, že dodání Ca^{2+} snížilo pevnost v tlaku po 1 dni oproti referenci. Po 3 dnech je možné pozorovat nárůst dorovnání pevnosti v tlaku vzorků obsahující 0,5; 1,0 a 2,0 % Ca^{2+} a reference. Vzorku obsahující nejvyšší koncentraci Ca^{2+} byla stanovena pevnost v tlaku na hodnotu 66 ± 5 MPa (což je přibližně o 13 % více než hodnota reference).

Během 7. dne od počátku hydratace došlo ke zvýšení pevnosti v tlaku vzorků obsahující 1,0 a 2,0 a 4,0 % Ca^{2+} (80 ± 2 MPa, což je nárůst přibližně o 25 % a 73 ± 2 MPa, což je nárůst přibližně o 14 % oproti referenci).

Z měření 28. dne od počátku hydratace je patrné, že vzorek obsahující 0,5 % Ca^{2+} dosáhl přibližně stejné hodnoty pevnosti v tlaku jako reference až po 28 dnech. Jako možné navýšení lze považovat vzorek obsahující 1,0 Ca^{2+} , jenž měl pevnost v tlaku po 28 dnech 89 ± 3 MPa, což je navýšení oproti referenci přibližně o 11 %.

Vzorek obsahující nejvyšší koncentraci Ca^{2+} je kvůli vysoké odchylce považován za srovnatelný s referencí.

Kombinací s pevností v tahu za trojbodého ohybu je pravděpodobně optimální koncentrací hodnota 1,0 Ca^{2+} , což se přibližně shoduje s daty za použití CaO .



Obr. 51: Vliv přidavku Ca^{2+} ve formě hydroxidu vápenatého na pevnosti v tlaku

17.3 Vliv mravenčanu vápenatého na pevnosti

V grafu (Obr. 52) jsou porovnány pevnosti v tahu za trojbodého ohybu v závislosti na koncentraci Ca^{2+} . V přepočtu na koncentraci CF se jedná o 1,6; 3,2; 6,2 a 11, 9 %.

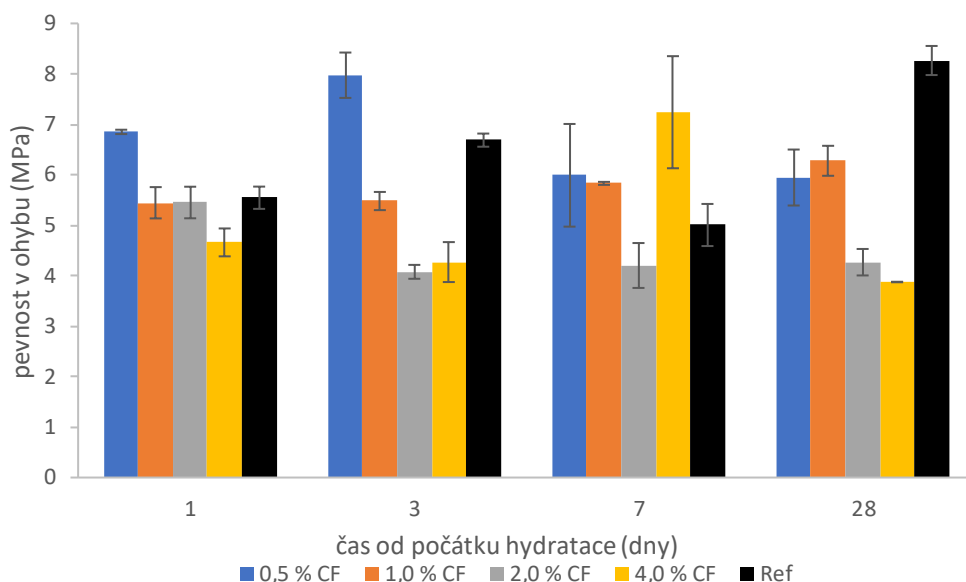
Po 1 dnu od začátku hydratace došlo k navýšení pevnosti v případě vzorku obsahující 0,5 % Ca^{2+} ($6,85 \pm 0,04$ MPa, což je přibližné navýšení o 24 % oproti referenci). Vzorky obsahující 1,0 a 2,0 % dosáhly podobných pevností jako reference. U vzorku s nejvyšší koncentrací lze pozorovat zhoršení (přibližně o 15 % oproti referenci).

Po 3 dnech od počátku hydratace má vzorek s koncentrací 0,5 % Ca^{2+} stále vyšší hodnoty než reference (již pouze o 19 %). Zbylé vzorky dosahují hodnot výrazně nižších než reference.

Po 7 dnech od počátku hydratace došlo ke snížení pevností jak vzorku s nejnižší koncentrací Ca^{2+} , tak reference (rozdíl zůstal zachován na 19 %). V tomto období byla výrazně navýšena hodnota vzorku obsahující 4 % Ca^{2+} , což bylo pravděpodobně způsobeno špatnou distribucí CF, kterou může navyšovat i vysoká odchylka.

Po 28 dnech od počátku hydratace klesla hodnota pevnosti v tahu vzorku s nejvyšší koncentrací (přibližně o 53 % nižší než reference). Přičemž nejvyšších pevností dosáhly vzorky obsahující 0,5 a 1,0 % Ca^{2+} (snížení o 28 a 24 % oproti referenci).

Z měření pevností v trojbodém ohybu vyplývá, že koncentrace 0,5 a 1,0 % nejméně zhoršují pevnost. Nižší hodnoty jsou dány kromě překročení prospěšné koncentrace CF, kterou je možné pozorovat v kapitole věnující se ovlivnění hydratace (15.3), ale také vznikajícími krystalky CF, které se při vyšších koncentracích shlukovaly a byly zdrojem defektů.



Obr. 52: Vliv přidavku Ca^{2+} ve formě mravenčanu vápenatého na pevnosti v tahu za trojbodého ohybu

V grafu (Obr. 53) jsou uvedeny naměřené pevnosti v tlaku. Během prvního dne od počátku hydratace byly pevnosti vzorků nižší než reference. Nejnižší snížení bylo pozorováno u nejnižší koncentrace Ca^{2+} (snížení přibližně o 6 % oproti referenci) a nejvyšší snížení naopak u koncentrace nejvyšší (snížení přibližně o 44 % oproti referenci).

Pevnost v tlaku 3. dne u vzorku obsahujícího 0,5 Ca^{2+} byla vyšší než reference (navýšení přibližně o 8 % oproti referenci). Vzorek obsahující 1,0 Ca^{2+} dosáhl hodnoty srovnatelné s referencí.

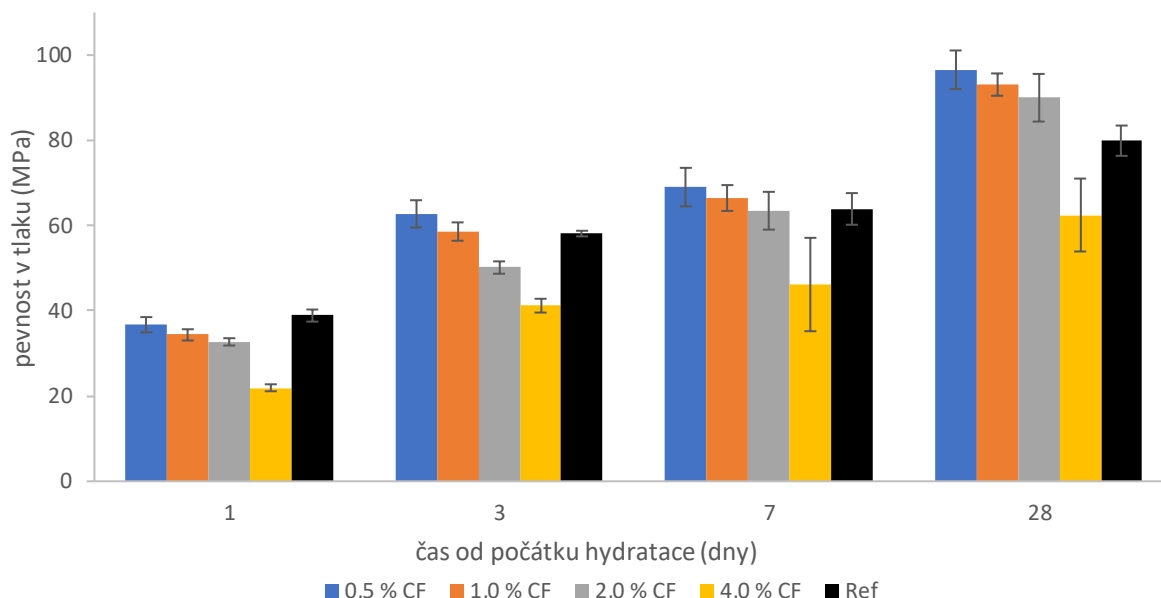
Pevnost v tlaku 7. den od počátku hydratace vzorku obsahujícího 0,5 Ca^{2+} byla stále vyšší než reference a rozdíl zůstal zachován (navýšení přibližně o 8 % oproti referenci). Vzorek obsahující 1,0 Ca^{2+} dosáhl hodnoty srovnatelné s referencí stejně jako vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} .

Pevnost v tlaku 28 dní od počátku hydratace vzorku s nejnižší koncentrací Ca^{2+} dosáhla hodnoty 96 ± 5 MPa (navýšení přibližně o 20 % oproti referenci). U vzorku obsahujícího 1,0 Ca^{2+} byla stanovena pevnost mírně nižší než v případě nejnižší koncentrace, ale stále se jednalo o hodnotu vyšší než reference 93 ± 3 (navýšení přibližně o 16 %). Vzorek obsahující 2,0 % dosáhl hodnoty 89 ± 6 (navýšení přibližně o 13 % oproti referenci). Vzorek obsahující nejvyšší koncentraci Ca^{2+} dosáhl nejnižší hodnoty, která byla výrazně nižší než hodnota reference (62 ± 9 MPa, což je přibližné snížení o 20 % oproti referenci). Z vysoce rozpustných solí použitých v diplomové práci se jedná o nejvyšší použitelný rozsah koncentrací (výrazný propad pevností v tlaku po 28 dnech je patrný až u koncentrace 4,0 % Ca^{2+}).

Kombinací stanovení pevnosti v tlaku v tahu za trojbodého ohybu lze konstatovat, že vhodnými koncentracemi jsou vzorky obsahující 0,5 a 1,0 % Ca^{2+} , přičemž vzorek s nižší koncentrací vykazoval vyšší potenciál.

Tato zjištění potvrdila kalorimetrická měření (kapitola 15.3). Guoshengem a kol. bylo zjištěno, že optimální koncentrace CF je 1,0 %, kdy koncentrace 1,5 % již dosahuje nižších pevností v tlaku

[84]. Avšak Zhou a kol. pozorovali, že při přidání k pastě složené z PC přísad CF v rozmezí 0,5–1,5 %, tak je dosaženo srovnatelných hodnot, které byly přibližně o 25 % vyšší než reference (čistý PC). Při přidání 2,0 % CF zaznamenali navýšení až o 50 % oproti referenci, následné zvyšování koncentrace CF znamenalo snížení pevnosti v tlaku až do koncentrace 6 % CF, kde bylo zaznamenáno zvýšení přibližně o 40 % oproti referenci [69]. Vzájemné rozdíly mezi použitými koncentracemi přibližně odpovídají naměřeným datům (po přepočtech koncentrací, které jsou uvedeny na začátku kapitoly).



Obr. 53: Vliv přísadky Ca^{2+} ve formě mravenčanu vápenatého na pevnosti v tlaku

17.4 Vliv dusičnanu vápenatého na pevnosti

V grafu (Obr. 54) jsou uvedeny naměřené pevnosti v tahu za trojbodého ohybu vzorků obsahujících sloučeninu CN. Po přepočtu koncentrací se jedná o koncentrace CN 2,0; 4,0 7,7 a 14,6 %.

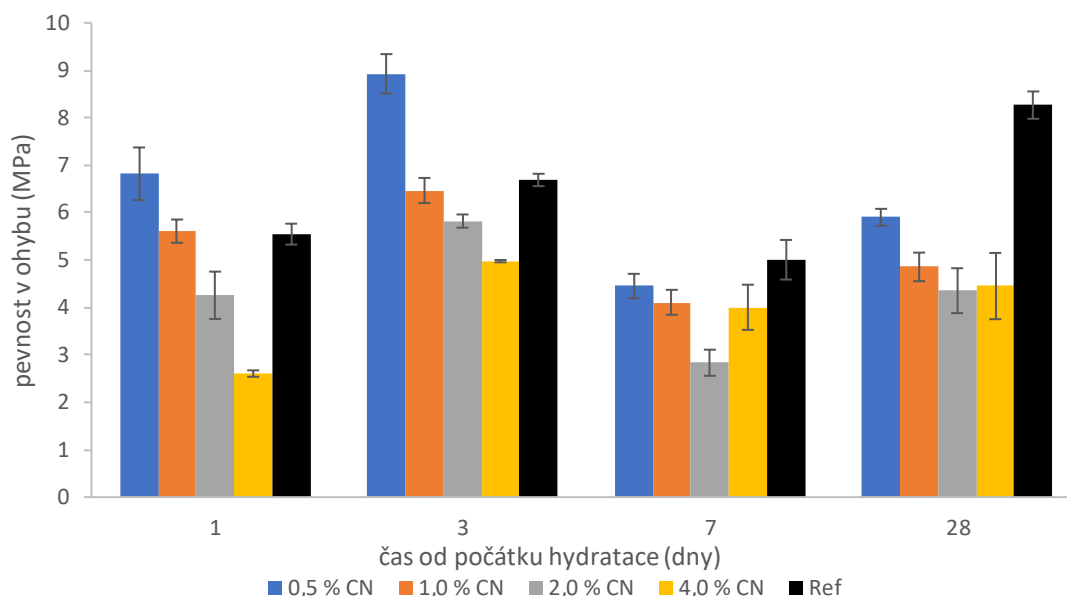
V grafu lze pozorovat již známý trend snížení pevnosti se zvyšující se koncentrací Ca^{2+} . V případě pevnostech po 1 dnu byla pevnost vzorku 0,5 % Ca^{2+} 34 ± 1 MPa (navýšení přibližně o 23 % oproti referenci). Vzorek obsahující 1,0 Ca^{2+} dosáhl podobných pevností jako reference. Vzorky obsahující 2,0 a 4,0 Ca^{2+} dosáhly výrazně nižších pevností již po 1 dnu (snížení přibližně o 23 % a o 53 %).

Ve 3. dnu od počátku hydratace zůstala zachována vyšší pevnost vzorku obsahující 0,5 % Ca^{2+} (navýšení přibližně o 33 % oproti referenci). Ostatní vzorky již dosáhly nižších hodnot než reference.

Během 7. dne vykazovaly všechny vzorky nižší pevnosti než reference.

Během 28. dne vykazovaly nejvyšší pevnosti v tahu za trojbodého ohybu opět vzorky obsahující 0,5 a 1,0 % Ca^{2+} , kdy došlo ke snížení přibližně o 28 % oproti referenci a v druhém případě o 41 %.

Snížení pevností v tahu za trojbodého ohybu bylo pozorováno při vyšších koncentracích CN Rusuem a kol. [74].



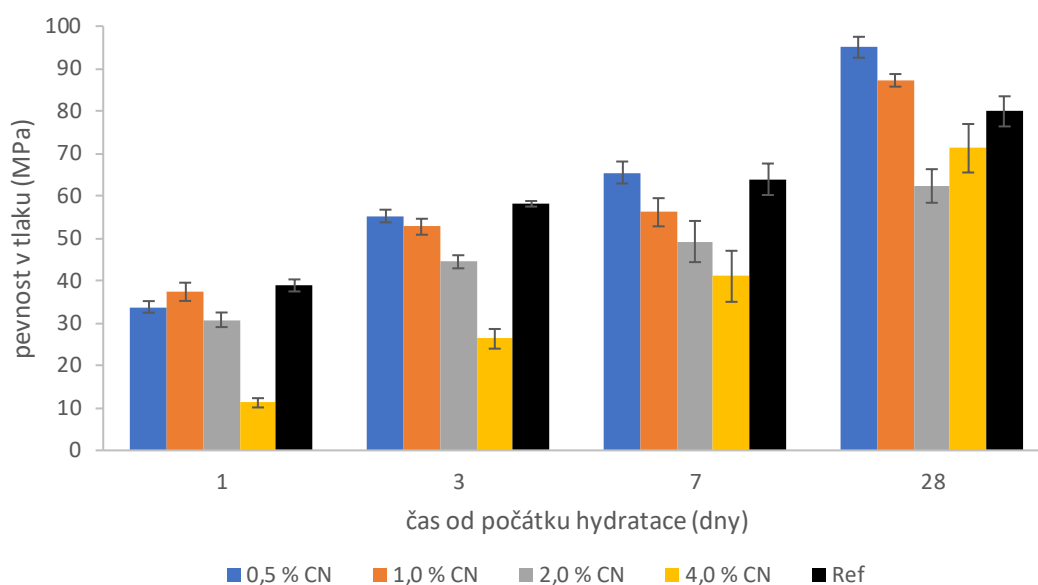
Obr. 54: Vliv přidavku Ca^{2+} ve formě dusičnanu vápenatého na pevnosti v tahu za trojbodého ohybu

Z naměřených pevností v tlaku je patrné, že koncentrace vyšší než 1,0 % Ca^{2+} negativně ovlivňovaly pevnosti v tlaku během celé délky měření.

Vzorky obsahující 0,5 % a 1,0 % Ca^{2+} dosáhly nižších pevností po 1 dni od počátku hydratace (pokles přibližně o 13 a 4 % oproti referenci).

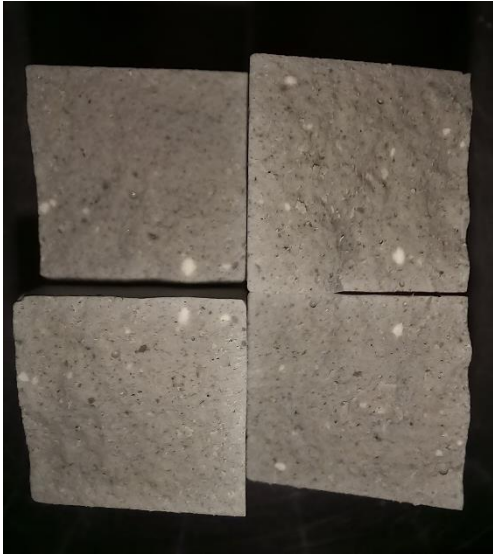
Do 28. dne od počátku hydratace byly rozdíly oproti referenci postupně vyrovnány a 28. den od počátku hydratace byla naměřena pevnost v tlaku vzorku obsahující 0,5 % Ca^{2+} na 95 ± 2 MPa (nárůst oproti referenci přibližně o 19 %). Vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} dosáhl nižší pevnosti v tlaku po 28 dnech jejichž hodnota byla 87 ± 2 MPa (nárůst oproti referenci přibližně o 9 %).

Pomalý vývoj pevností vzorků byl pravděpodobně způsoben nízkým obsahem aluminátových fází cementu, které bývají ovlivněny sloučeninou CN, vývoj pevností v pozdějších fázích byl způsoben pravděpodobně vlivem CN na hydrataci belitu. Toto tvrzení podporuje zjištění Chikha a kol. [75]. K podobnému závěru došel i Aggoun a kol., který pozoroval, že při přidání 1 hm. % CN k cementu s nízkým obsahem alkálií došlo ke snížení pevnosti v tlaku během 1, 3 a 7. dne. Nicméně během 28. dne došlo ke zvýšení pevnosti v tlaku oproti referenci [85], což odpovídá měření diplomové práce. Dle výzkumu Dorna a kol. bylo pozorováno na pastě PC, že optimální dávka CN pro navýšení pevností v tlaku byla 2,0 %. Dávky 1,0 a 5,0 % CN dosáhly nižších pevností, ale vyšší pevností než reference [86], což po přepočtu koncentrace Ca^{2+} na koncentraci CN odpovídá závěrům měření diplomové práce.



Obr. 55: Vliv přidavku Ca^{2+} ve formě dusičnanu vápenatého na pevnosti v tlaku

Zajímavé také je pozorovat vývoj pevností vzorku s nejvyšší použitou koncentrací. Kdy první den od počátku hydratace došlo k výraznému snížení pevnosti v tlaku (pokles oproti referenci přibližně o 72 %). Pokles pevností se začal snižovat a 3. den dosahoval vzorek pevnosti, která byla pouze přibližně o 54 % menší. Během 7 dne od počátku hydratace bylo znovu pozorováno snížení tohoto rozdílu, kdy vzorek dosáhl pevnosti, která byla menší přibližně o 36 % oproti referenci. Konečná hodnota pevnosti v tlaku vzorku obsahující 4 % Ca^{2+} byla stanovena na (71 ± 6) MPa, což je vyšší hodnota než v případě vzorku obsahující 2,0 Ca^{2+} (porušen trend) a zároveň nižší hodnota oproti referenci pouze o 11 %. Vysvětlení tohoto vývoje může být objasněno z kalorimetrického měření vzorku bez přítomnosti cementu (Obr. 18). Již během míchání byl pozorován vývoj plynu štiplavého zápachu, který se uvolňoval ze směsi. Tento vývoj způsobil během 1.–7. dne od přípravy vzorků pokles v hmotnosti vzorků i přes uložení ve vodě. Vývoj plynu rovněž změnil strukturu vzorků, ve které pravděpodobně došlo k vytvoření vyššího množství pórů oproti referenci (Obr. 57 a Obr. 56), jenž negativně ovlivnily pevnosti. Nicméně během 28. dne od počátku hydratace došlo ke zvýšení hmotnosti vzorků, která téměř dosáhla hodnoty po 1. dni od počátku hydratace a samotné pevnosti v tlaku dosahovaly po 28 dnech od počátku hydratace téměř hodnoty reference. Vývoj plynu způsobuje během prvních hodin hydratace zvýšenou porozitu, ale po zatuhnutí působí plyn tlakem na pórovou vodu a vytlačí ji. Po vytlačení vody a ztrátě tlaku plynu dochází k opětovné difúzi vody do pórů. Čemuž by nasvědčovala i snímek fotoaparátu po 28 dnech (Obr. 56-57), zvýšená porozita byla také pozorována pomocí SEM v módu SE (Obr. 60 a Obr. 61).



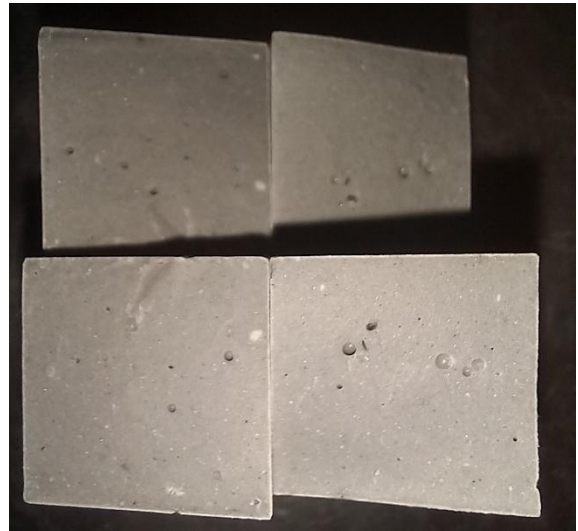
Obr. 57: Snímek vzorků pro mechanické testy obsahující 4 % Ca^{2+} ve formě CN- 1. den od počátku hydratace



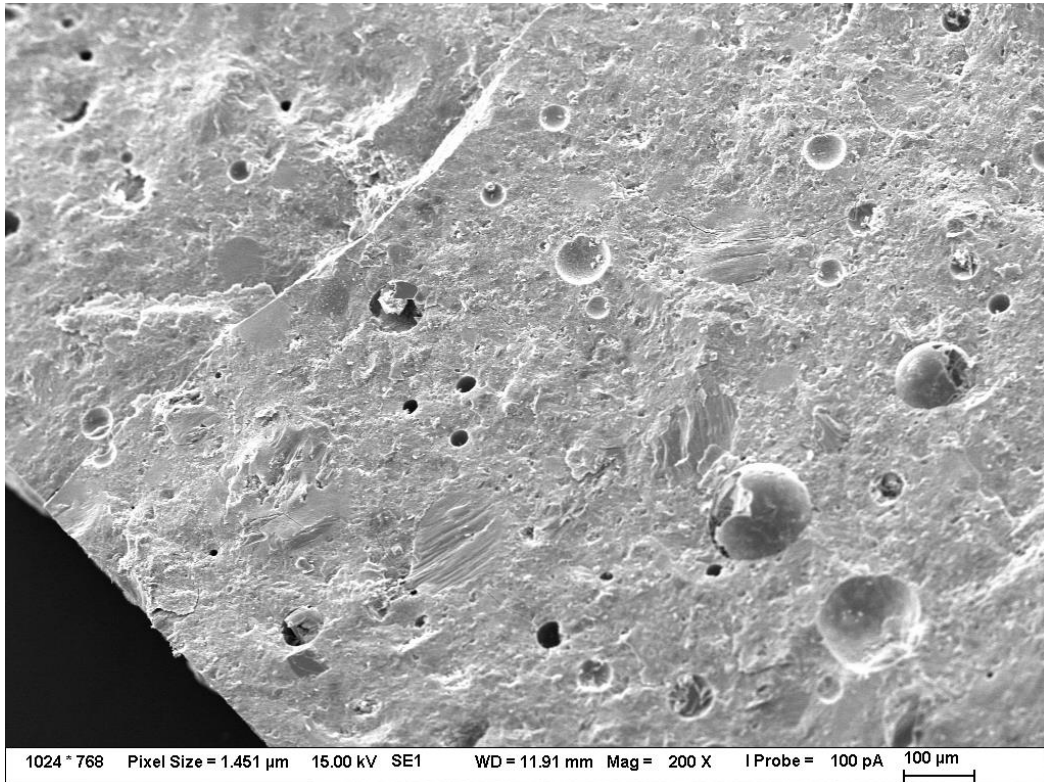
Obr. 56: Snímek vzorků pro mechanické testy reference- 1 den od počátku hydratace



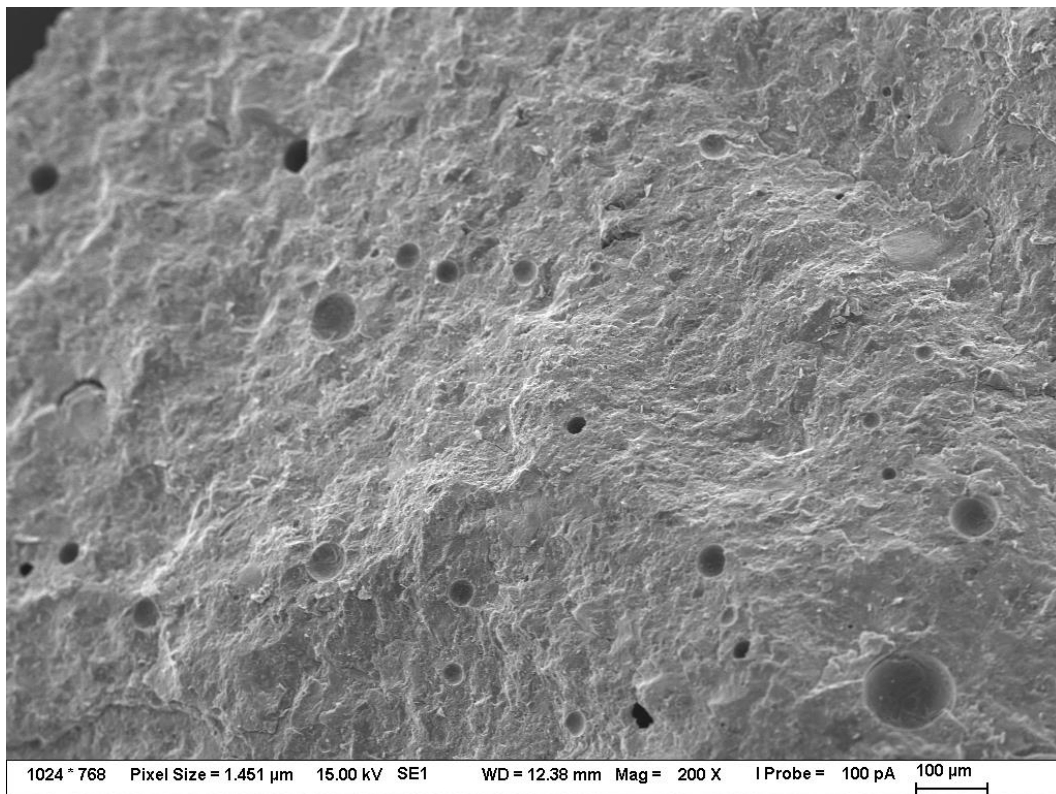
Obr. 58: Snímek vzorků pro mechanické testy obsahující 4 % Ca^{2+} ve formě CN- 28. den od počátku hydratace



Obr. 59: Snímek vzorků pro mechanické testy reference- 28. den od počátku hydratace



Obr. 60: Snímek vzorku pro mechanické testy obsahující 4 % Ca^{2+} ve formě CN- 28. den od počátku hydratace pořízený zobrazovací technikou SEM v módu SE při zvětšení 200x



Obr. 61: Snímek vzorků pro mechanické testy reference- 28. den od počátku hydratace pořízený zobrazovací technikou SEM v módu SE při zvětšení 200x

17.5 Vliv chloridu vápenatého na pevnosti

Závislost pevností v tahu za trojbodého ohybu na přidání Ca^{2+} ve formě CC je uvedeno v grafu (Obr. 62). Po přepočtu koncentrací Ca^{2+} na obsah CC se jedná o koncentrace 1,4; 2,7; 5,3 a 10,3 %.

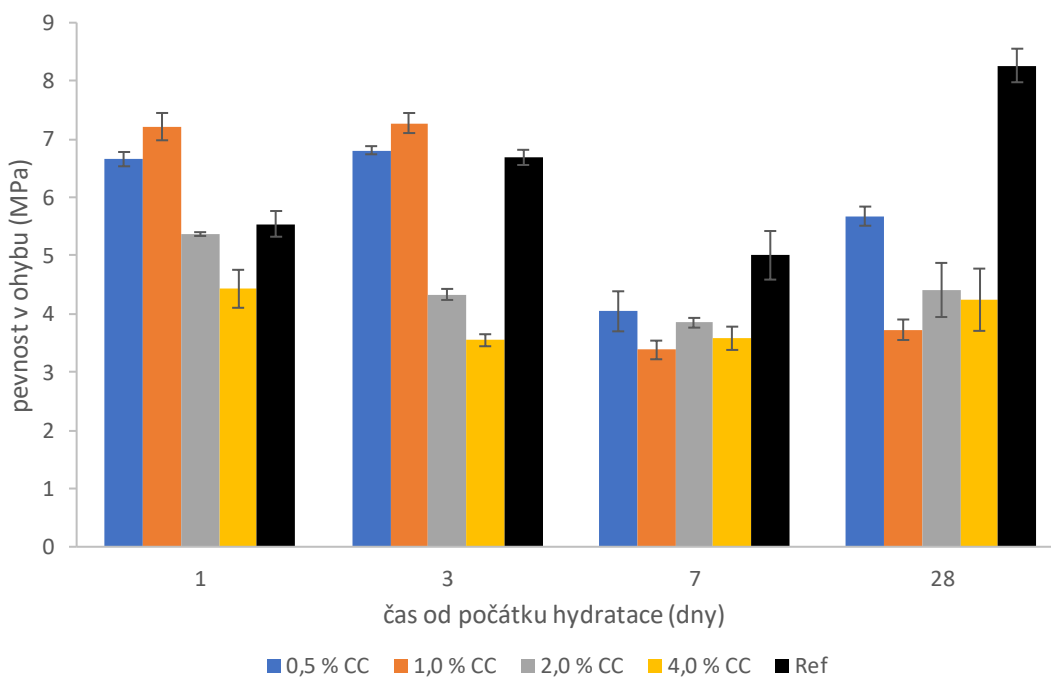
V grafu je možné pozorovat navýšení během 1. dne od počátku hydratace u vzorků obsahující 0,5 a 1,0 % Ca^{2+} oproti referenci (navýšení hodnoty přibližně o 20 % a v druhém případě o 30 %). Vzorky obsahující vyšší koncentrace Ca^{2+} vykazovaly menší pevnosti v tahu za trojbodého ohybu po celou dobu měření.

Třetí den od počátku hydratace byl srovnán rozdíl reference se vzorkem obsahujícím 0,5 % Ca^{2+} a vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} vykazoval již pouze navýšení přibližně o 9 %.

Pevnosti v tahu po 7 dnech vzorků vykazovaly podobné hodnoty, které však byly nižší než pevnost v tahu za trojbodého ohybu reference.

Konečné pevnosti vzorků byly výrazně nižší než reference, kdy se od ostatních vzorků odlišovala koncentrace 0,5 % Ca^{2+} , jenž dosáhla hodnoty pevnosti ($5,7 \pm 0,2$) MPa.

Pevnosti v tahu za trojbodého ohybu byly pravděpodobně výrazně ovlivněny přítomností aglomerací CC (výsledky pevností v ohybu na použitých zkušebních tělesech mají velmi malou vypovídající hodnotu).



Obr. 62: Vliv přidavku Ca^{2+} ve formě chloridu vápenatého na pevnosti v tahu za trojbodého ohybu

Z vývoje pevností v tlaku je patrné, že již během prvního dne došlo vlivem CC při koncentraci 0,5 a 1,0 % Ca^{2+} k navýšení pevností v tlaku oproti referenci (navýšení přibližně o 7 % v obou případech oproti referenci).

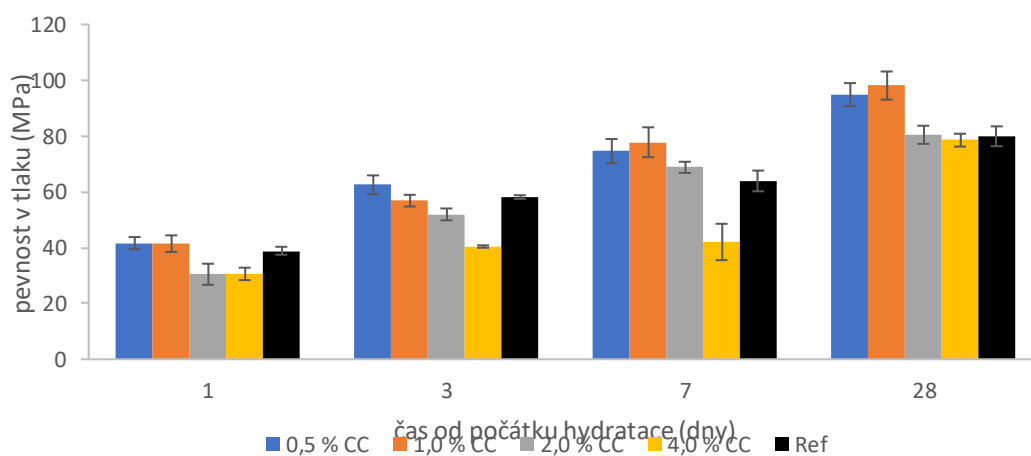
Třetí den od počátku hydratace došlo k dorovnání pevností v tlaku reference, která již měla hodnotu pevnosti srovnatelnou se vzorkem obsahujícím 1,0 % Ca^{2+} a vzorek obsahující 0,5 Ca^{2+} dosahoval stále vyšší pevnosti než reference (navýšení přibližně o 7 %).

Během 7. dne od počátku hydratace byla pozorována změna, kdy i vzorek obsahující 2,0 % Ca^{2+} dosahoval hodnoty vyšší než reference (navýšení přibližně o 7 % oproti referenci). A bylo pozorováno navýšení rozdílu pevností vzorků obsahující 0,5 a 1,0 % Ca^{2+} (navýšení přibližně o 18 a 22 % oproti referenci).

Z konečných pevností v tlaku vzorků lze pozorovat výrazné navýšení v případě vzorků obsahující 0,5 a 1,0 % Ca^{2+} . Pro vzorek obsahující nejnižší koncentraci Ca^{2+} se jednalo o hodnotu pevnosti v tlaku (95 ± 4 MPa), což je navýšení přibližně o 19 % oproti referenci a pro vzorek obsahující 1,0 Ca^{2+} byla hodnota pevnosti stanovena na (98 ± 5 MPa), což je navýšení přibližně o 23 % oproti referenci.

Vzorky obsahující vyšší koncentrace dosáhly podobných hodnot jako reference, což je v porovnání s ostatními sloučeninami výjimkou. Je možné, že by tyto vzorky dosáhly vyšších pevností, ale ty byly ovlivněny rychlým zatuhnutím, které je možné pozorovat v kalorimetrickém měření (kapitola 15.5) a také v popisu vývoje hodnot setřesu (kapitola 16).

Salainem a kol. bylo uvedeno, že v případě betonu obsahující pucolánový cement došlo k navýšení pevnosti v tlaku po 28 dnech při přidání 1,5 % CC přibližně o 16 % oproti referenci (odpovídá měření v diplomové práci). V případě přídavku 2,0 % již docházelo k mírnému poklesu oproti vzorku obsahující 1,5 % CC [87]. Oeyem a kol. však bylo pozorováno, že v případě cementu s nižším množstvím C_3A dochází k mírnému navýšení pevnosti v tlaku po 28 dnech v případě koncentrace 2,0 % CC oproti koncentraci 1,0 % CC. Při koncentraci 4,0 % CC již byl pozorován pokles pevností [73], což po přepočtu koncentrací Ca^{2+} na koncentrace CC (uvedeno na začátku kapitoly) přibližně odpovídá naměřeným datům.



Obr. 63: Vliv přídavku Ca^{2+} ve formě chloridu vápenatého na pevnosti v tlaku

17.6 Porovnání naměřených pevností vybraných vzorků

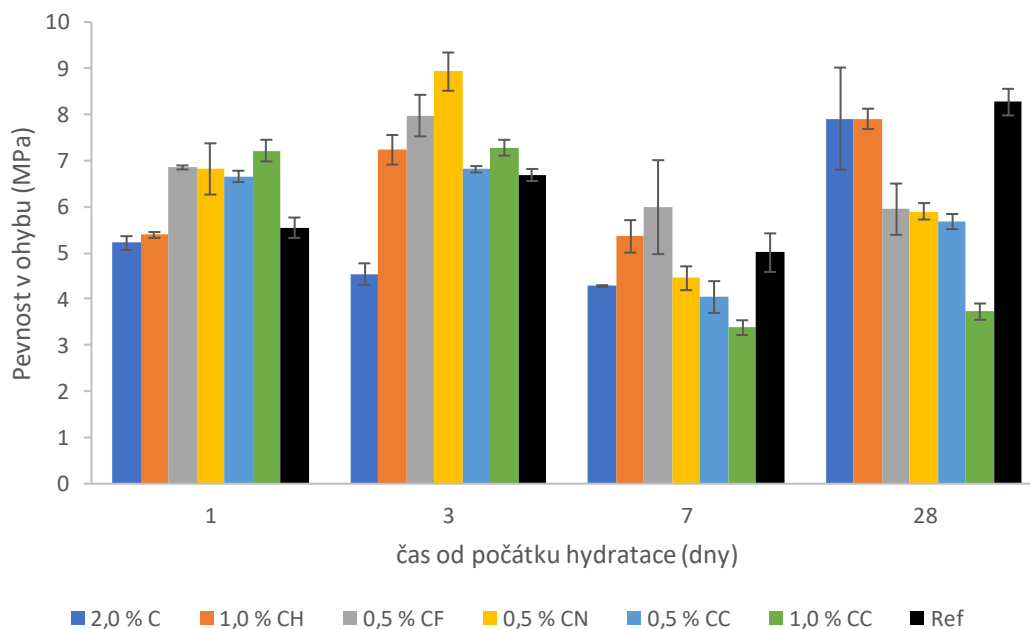
Pro porovnání vlivu jednotlivých sloučenin byl jako hlavní parametr vybrána pevnost v tlaku.

Porovnání bylo provedeno z hlediska koncentrace Ca^{2+} , ačkoliv se koncentrace aniontů v různých sloučeninách liší.

Jak můžeme pozorovat na vývojích pevností v tahu za trojbodého ohybu (Obr. 64), tak první den od počátku hydratace došlo k nárůstu vzorků obsahující sloučeniny CF, CN a CC, které jsou urychlovači (kapitola 15). Během 3. dne došlo ke zpomalení nárůstu pevností vzorků obsahující tyto sloučeniny, zatímco vzorek obsahující 1,0 % Ca^{2+} ve formě CH navýšil svoji pevnost v tahu za trojbodého ohybu.

Vysoké odchylky vyskytující se 7. dne téměř znemožňují popis vývoje pevností. A během 28. dne došlo k nárůstu vzorků obsahující Ca^{2+} ve formě CaO a hydroxidu, které dosáhly téměř hodnoty reference. Vzorky obsahující 0,5 % Ca^{2+} ve formě CF, CN a CC dosáhly podobných hodnot pevností po 28 dnech, které byly nižší než reference. Nejnižší hodnota pevnosti v tahu za trojbodého ohybu byla stanovena u vzorku obsahující 1,0 % Ca^{2+} ve sloučenině CC.

Pokles pevnosti v tahu za trojbodého ohybu ze 3. na 7. den mohl být způsoben difúzí iontů použitých sloučenin i Ca^{2+} z cementu, jenž přecházely ze zkušebních vzorků do okolní vody určené k ošetření pasty. To by i vysvětlovalo pokles pevnosti vzorků obsahující sloučeniny CF, CN a CC, jelikož mají vyšší rozpustnost oproti CaO/hydroxidu.

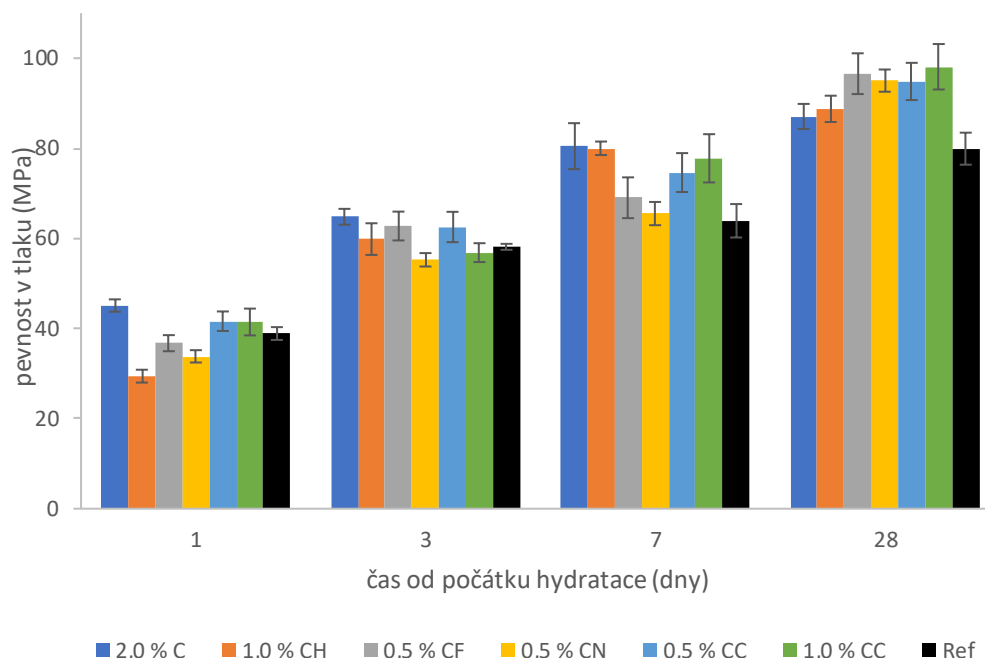


Obr. 64: Vliv přidavku Ca^{2+} ve různých sloučeninách na pevnosti v tahu za trojbodého ohybu

Vývoje pevností byly popsány v přechozích kapitolách. Avšak při zaměření na porovnání pevnosti vzorků po 28 dnech je možné pozorovat, že každá přidaná sloučenina pozitivně ovlivnila

pevnosti v tlaku. Pevnost v tlaku vzorků obsahující 2,0 % Ca^{2+} a 1,0 % Ca^{2+} byla srovnatelná a oba vzorky dosáhly pevností vyšších než reference.

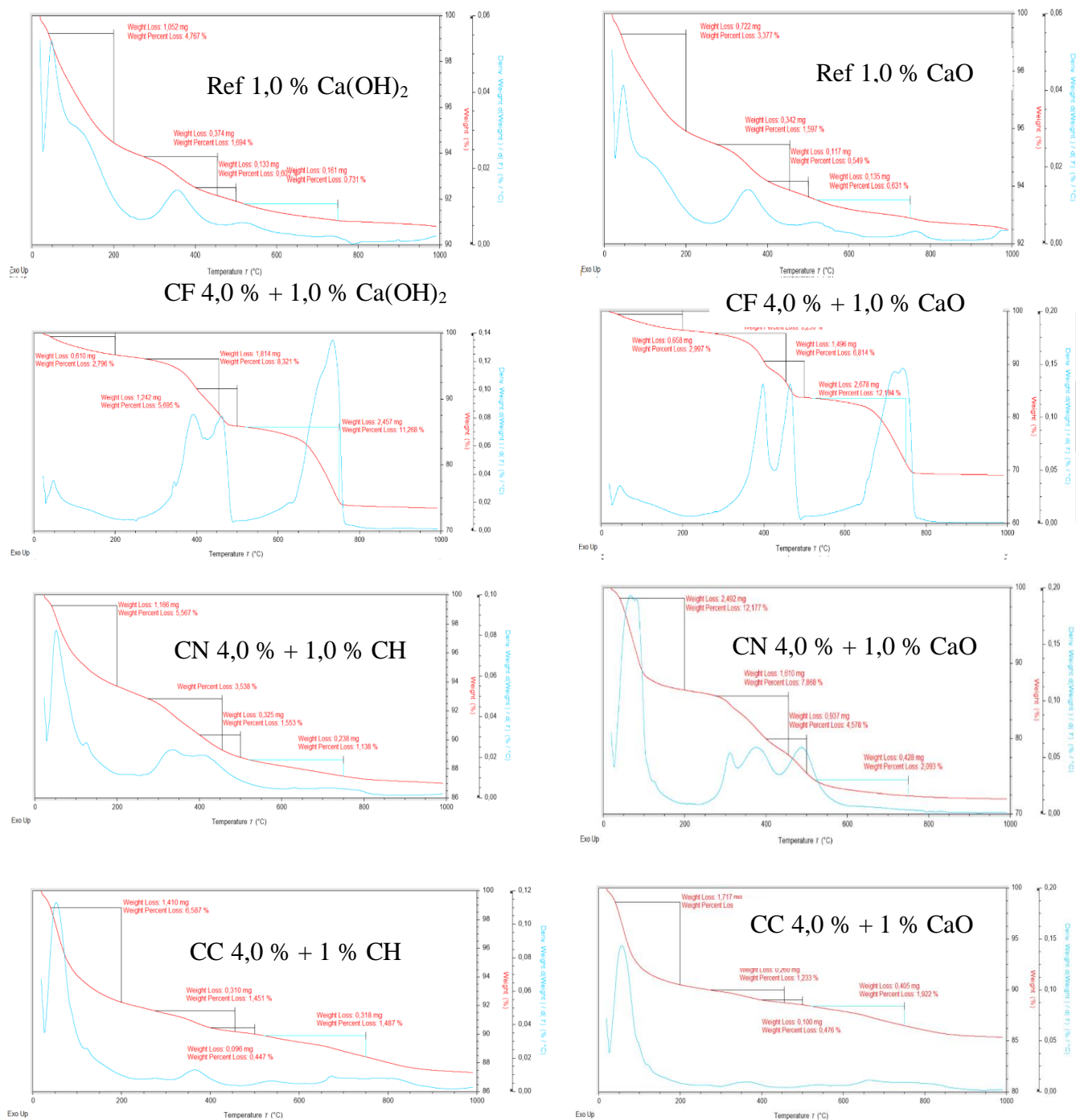
Vyšší rozdíly byly pozorovány u vzorků obsahující sloučeniny CF, CN a CC. Kde procentuální koncentrace 0,5 % Ca^{2+} vykazovaly, po započítání odchylek, podobných hodnot. Mírně vyšší hodnoty dosáhl vzorek obsahující 1,0 Ca^{2+} ve formě CC. Průměrné pevnosti všech vzorků budou zařazeny do tabulky a uvedeny v přílohách.



Obr. 65: Vliv přidavku Ca^{2+} v různých sloučeninách na pevnosti v tlaku

18. Stanovení vlivu sloučenin obsahující Ca^{2+} na vzorky systému křemičitý úlet-voda pomocí TGA

Jak můžeme pozorovat v grafech uvedených v souhrnném oddílu (Obr. 66), tak bez přítomnosti cementu dochází k silnému ovlivnění TGA měření. Změna průběhu je natolik vysoká, že znemožňuje kvantitativní stanovení hydrátů, CH a CaCO_3 , které bude provedeno v případě vzorků past. Důvody jsou následující: přidáním CF dochází k rozkladu organických částí, jenž nastává ve stejný teplotní interval, kde dochází v dehydroxylaci CH a zároveň také vznikající CO_2 podporuje karbonataci CH, což ovlivní nárůst CaCO_3 . Tedy porovnání z hlediska obsahu CH není možné. V případě CN nastává problém v látce samotné, kdy se jedná o hydrát a je pravděpodobné, že úbytek hmotnosti do 200 °C byl silně ovlivněn přítomností této vody, a tudíž porovnání z hlediska úbytku hmotnosti hydrátů rovněž není možné.

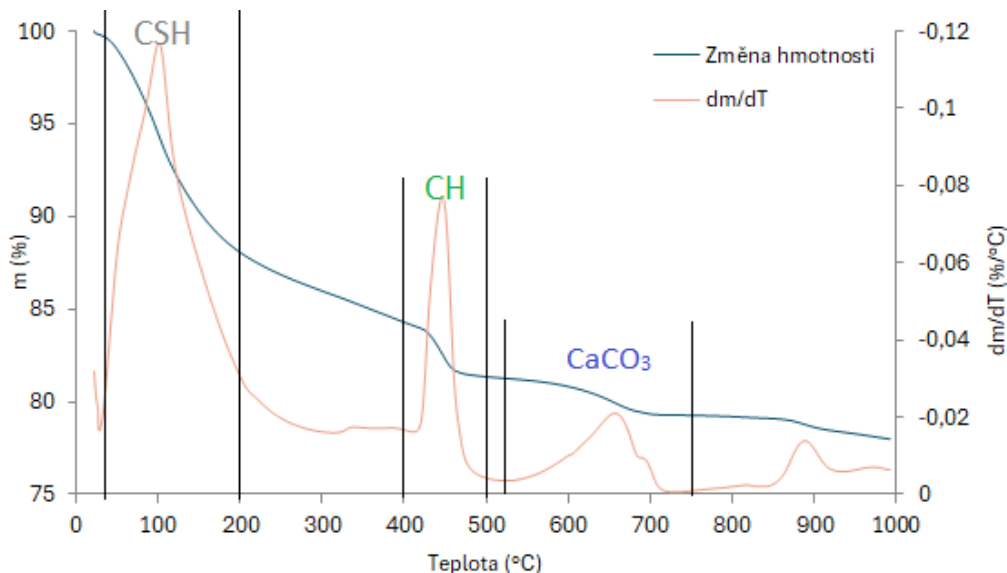


Obr. 66: Souhrnné grafy získané použitím TA vzorků obsahující systém SF + přísadky sloučenin

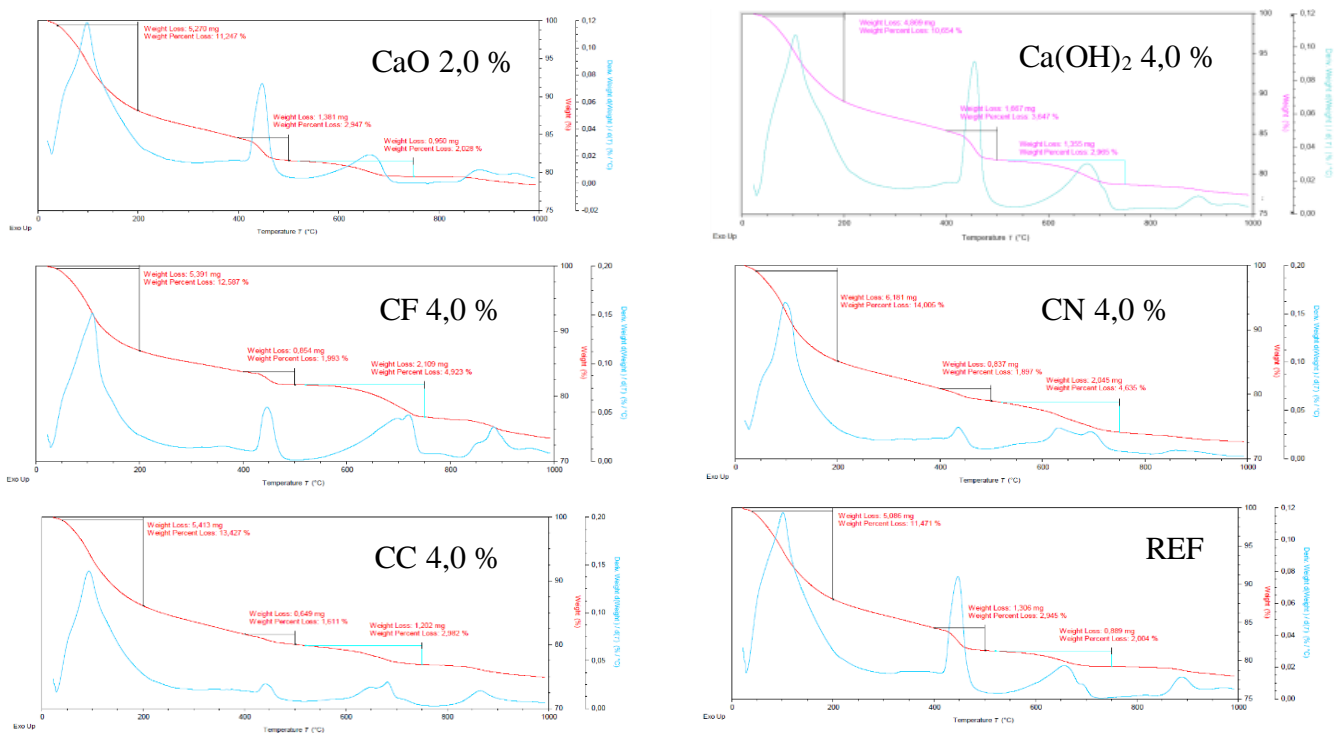
19. Stanovení vlivu sloučenin obsahující Ca²⁺ na vzorky systému cement, křemičitý úlet-voda pomocí TGA

Pro zhodnocení vlivu sloučenin obsahující Ca²⁺ byla použita termogravimetrická analýza. Vzorové spektrum je uvedeno na (Obr. 67). Sledovanými oblastmi byly teplotní intervaly byly 40–200 °C,

kteřé jsou typické pro rozklad většiny CSH a ettringitu (použitý cement obsahoval pouze malé množství ettringitu). Dále teplotní rozmezí 400–500 °C jenž je typické pro dehydroxylaci portlanditu a teplotní rozmezí 520–750 °C, jenž odpovídá rozkladu uhličitanu vápenatého v atmosféře vzduchu. Hmotnostní úbytky jednotlivých vzorků v uvedených teplotních intervalech jsou zpracovány do souhrnné tabulky (Tabulka 11). Jedná se o koncentrace 4,0 % Ca^{2+} a v případě sloučeniny CaO se jedná o koncentraci 2,0 Ca^{2+} (důvod uveden v kapitole 16).



Obr. 67: Schématické zobrazení teplotních intervalů a příslušných dějů TA



Obr. 68: Souhrnné grafy získané použitím TA vzorků obsahující systém cement + SF + přídavek sloučenin

Pro přehlednost byla z naměřených dat sestrojena souhrnná tabulka:

Tabulka 11: Souhrnná tabulka hmotnostních úbytků odpovídající teplotním intervalům

Vzorek	CSH (%)	CH (%)	CaCO ₃ (%)
CaO 2,0 %	11,25	2,95	2,03
CH 4,0 %	10,65	3,65	3,00
CF 4,0 %	12,59	1,99	4,92
CN 4,0 %	14,00	1,90	4,64
CC 4,0 %	13,43	1,61	2,98
Ref	11,47	2,95	2,00

Ze souhrnné tabulky (Tabulka 11) lze odvodit, že přídavek 2,0 % Ca²⁺ ve formě CaO téměř neovlivnil vznik hydratačních produktů (byl pozorován mírný úbytek v teplotní oblasti patřící k rozkladu CSH gelu). V případě vzorku obsahujícího 4,0 % Ca²⁺ ve formě Ca(OH)₂ bylo pozorováno zhoršení v teplotním intervalu úbytku hydrátů a navýšení v případě hmotnostních úbytků odpovídajícím jak CH, tak CaCO₃. Dodání CaO a CaCO₃ nebylo vhodné k podpoření vzniku CSH.

Nárůst úbytku hmotnosti je možné pozorovat v případě sloučenin CF, CN a CC. Hodnoty navýšení CSH gelu přibližně odpovídají úbytku portlanditu, což pozorovala i Kuzielová a kol. [88]. Přidáním sloučenin pravděpodobně došlo k ovlivnění hydratace cementu natolik, že byla změněna kinetika reakce a SF měla možnost déle reagovat, což vyústilo ve zvýšení množství CSH gelu a spotřebě portlanditu. V případě CF bylo množství CSH gelu stanoveno na 12,6 % (navýšení oproti referenci přibližně o 1,1 %) a portlanditu na 2,0 % (snížení oproti referenci o 1,0 %). Vyšší množství CSH gelu bylo stanoveno u sloučeniny CC, kde CSH gel byl stanoven 13,4 % (navýšení oproti referenci přibližně o 1,9 %) a portlandit na 1,6 % (snížení oproti referenci o 1,3 %). Nejvyšší množství CSH gelu bylo zaznamenáno u sloučeniny CN, kde hodnota množství CSH gelu byla stanovena na 14,0 % (navýšení oproti referenci přibližně o 2,5 %) a portlanditu na 1,90 % (snížení oproti referenci o 1,0 %). Zde je zajímavě, že je hodnota množství CSH gelu vyšší než v případě CC, ale hodnota množství CH je rovněž vyšší. Mohlo tedy dojít k tomu, že množství úbytku přisuzované CSH gelu bylo ovlivněno přítomností látky, která při vyšší teplotě (do 200 % C) začala uvolňovat štiplavý plyn. Množství přisuzované úbytku CaCO₃ mohlo být ovlivněno rozkladem CN na oxid dusnatý a dusičitý, v rozmezí teplot přibližně 580–610 °C, které pozorovali Zhao a kol. [89], což odpovídá měření (navýšení hmotnostní změny již při nižších teplotách v intervalu 520–750 °C).

Množství CaCO₃ popisuje náchylnost ke karbonataci. Výrazně vyšší množství v případě sloučeniny CF mohlo být způsobeno vyhoříváním organických zbytků, kde in-situ vznikající oxid uhličitý, mohl potenciálně přispívat ke karbonataci Ca(OH)₂ (snížení píku CH) a navýšoval obsah uhličitánu vápenatého (karbonatace probíhala během samotného měření). Podobný efekt, mohl nastat i v případě CN vlivem vzniku oxidů dusíku popsanych výše. Avšak tyto oxidy jsou

oxidačními činidly, které mohou podporovat oxidaci organické hmoty, čímž mohou posunout produkci CO₂ do nižších teplot, čemuž může být přisuzována mírná změna v grafu (Obr. 68).

Pokles hmotnosti od přibližně 900 °C byl způsoben reziduem z rouspouštědla pro zastavení hydratace (isopropanol) a v případě CF i organickým zbytkem. V případě CN mohlo dojít k potlačení reziduálního zbytku rozpouštědla vlivem oxidačních reakcí dusičnanu.

Zároveň je možné pozorovat posunutí píku křivky dm/dT v případě CF a CN do vyšších teplot, které bylo způsobeno pravděpodobně ovlivněním CF a CN aluminátových fází, kdy vzniklo větší množství ettringitu během hydratace (povrzení vyššího množství ettringitu bylo potvrzeno za použití XRD kapitola 21)

Celkově je možné ze změny obsahu CSH gelu a portlanditu tvrdit, že pucolánová reakce byla podpořena v případě CF, CN a CC. Vzájemné provonání je však obtížné z důvodu příspěvku CF ke snížení množství portlanditu v případě karbonatace (vysvětleno výše) a v případě CN možným ovlivněním množství CSH přítomností fází, jejichž rozklad probíhal v podobných teplotních intervalech.

20. Stanovení vlivu sloučenin obsahující Ca²⁺ na vzorky systému křemičitý úlet-voda pomocí difraktometrie

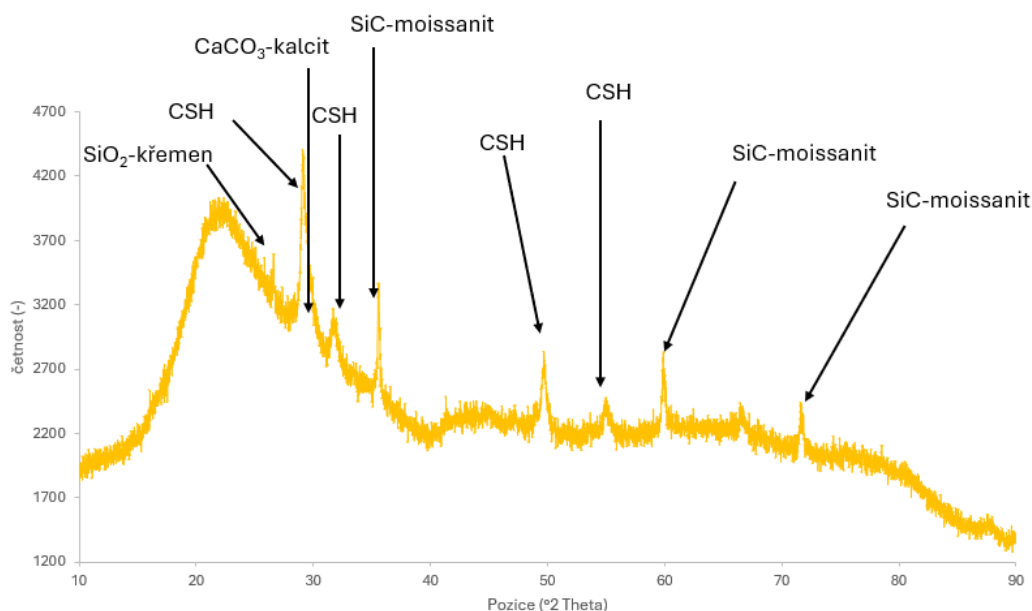
V případě systému SF, voda a dodávané sloučeniny je přítomno velké množství amorfni fáze Obr. 69). Ať už se jedná o samotný SF nebo CSH gel (amorfni/semikrystalický). Kvůli vysokému zastoupení amorfni fáze nebudou vyčísleny poměry jednotlivých složek a bude se jednat spíše o porovnání.

Během měření vzorků byly zaznamenány následující charakteristické difrakce:

Tabulka 12: Typy nalezených krystalických látek v systému SF, voda, sloučeniny Ca²⁺

SiC-moissanit | SiO₂-křemen | CaCO₃-kalcit | CaCO₃-vaterit | CSH-oyelit

Charakteristické píky jednotlivých sloučenin jsou uvedeny v následujícím schématu:



Obr. 69: Schématické znázornění detekovaných minerálů v systému SF + přísaděk sloučenin získaných použitím difraktometrie

V případě karbidu křemíku a oxidu křemičitého se jedná o složky SF. CSH se strukturou oyelitu není jedinou CSH strukturou, která byla pozorována, protože byl zjištěn i CSH se strukturou tobermoritu a další semikrystalické fáze, které doposud nebyly změřeny.

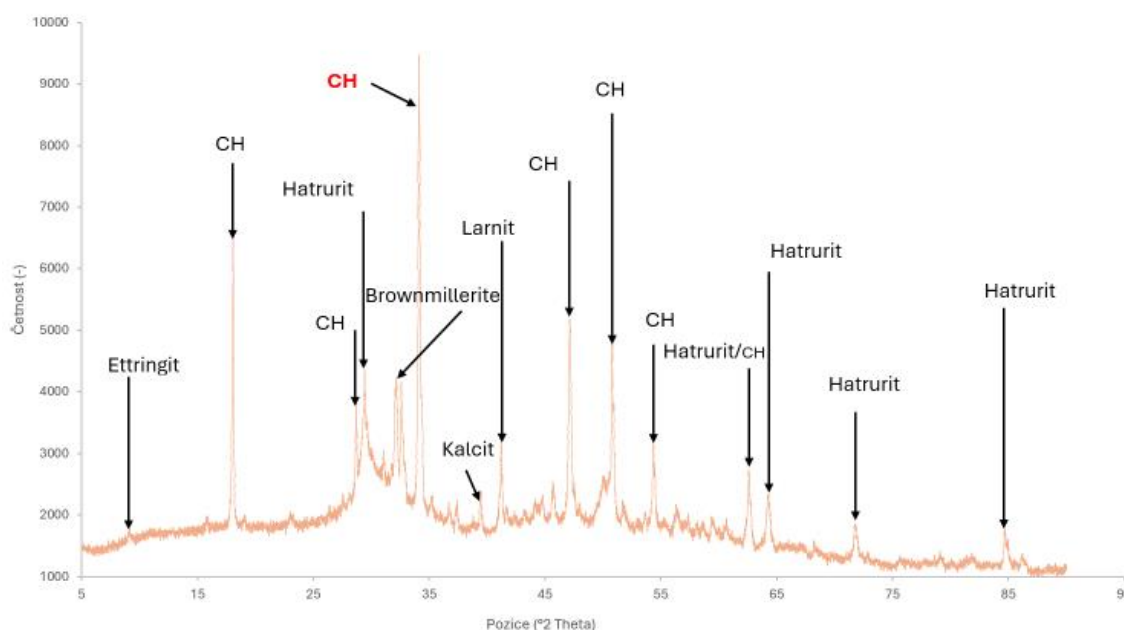
Při porovnání jednotlivých spekter je patrný pokles amorfni fáze v případě přísadky CF. To bylo způsobeno přítomností krystalického tetragonálního a orthorombického CF. V případě přísadky 4,0 % Ca^{2+} ve formě CF k 1,0 % Ca^{2+} ve formě $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je patrný mírný pokles obsahu CF oproti přísadky k 1,0 % Ca^{2+} ve sloučenině CaO (v prostředí 1,0 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ došlo pravděpodobně k vyšší míře zreagování CF). Další změnou je vyšší obsah CH ve vzorku obsahující CF v prostředí $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Při porovnání oblasti 18–24 °2 Theta bylo pozorováno navýšení amorfni oblasti vzorku v prostředí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (popisuje vyšší množství hydrátů, protože CaO spotřeboval vodu na svoji hydrataci a zároveň zahřál systém, proto má hydrátů kalcium-silikátu méně).

V případě CN nebyla pozorována sloučenina CN (rozpusnost CN v isopropanolu [90], mohla způsobit rozpuštění zbylého CN a během dekantace rozpouštědla mohlo být výrazně sníženo množství CN). Pozorována však byla oblast hydrátů kalcium-silikátu. Přítomnost CH nebyla pozorována (zreagoval s SF).

Při přísadky CC opět nebyla pozorována tato sloučenina (vyšší rozpusnost) a zároveň ani nebyl pozorován portlandit (zreagoval s SF). Opět bylo pozorováno vyšší množství hydrátů kalcium-silikátu v prostředí $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

21. Stanovení vlivu sloučenin obsahujících Ca^{2+} na vzorky systému Cement-křemičitý úlet-voda pomocí difraktometrie

V případě vzorků past již bylo možné za použití XRD získat číselné údaje, ze kterých byla sestrojena tabulka pro orientaci ve výskytu a množství detekovaných krystalických látek. Nicméně je důležité nepovažovat číselné údaje za procentové složení systému, z důvodu výskytu velkého množství amorfních fází, které XRD nerozeznává, a tudíž je nezapočítává. Souhrnná tabulka tedy bude obsahovat jednotlivé poměry krystalických fází daného systému. Schéma výskytu krystalických fází je uvedeno v následujících XRD spektru:



Obr. 70: Schématické znázornění detekovaných minerálů v systému cement + SF + přidavek sloučenin získaných použitím difraktometrie

Při zběžné kontrole XRD spektra je možné pozorovat hatrurit, jenž je minerálem, který svoji strukturou odpovídá pozůstatku nezreagovaného C_3S . Dále se zde vyskytuje larnit, jenž je minerálem, který svoji strukturou odpovídá nezreagovanému $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

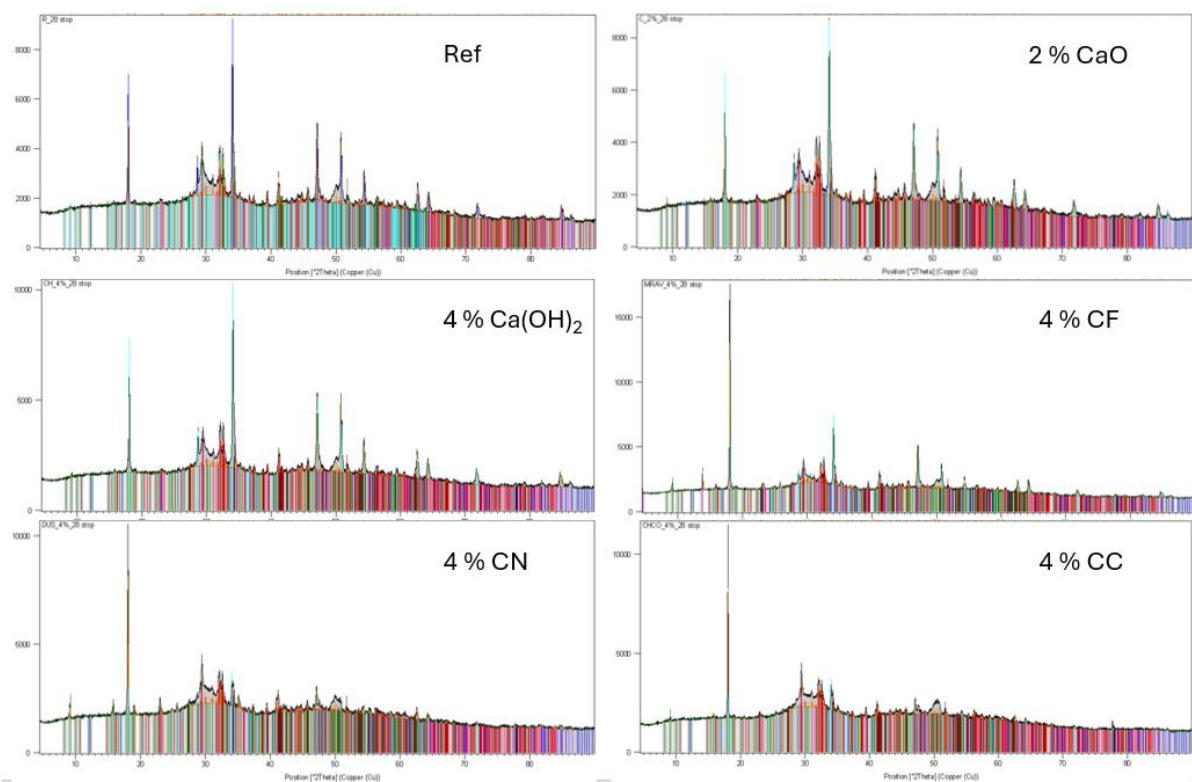
Červeně označený CH je difrakcí, dle které budou porovnávány množství CH v jednotlivých vzorcích. Předchozí difrakce (více vlevo) nebyla pro popis vybrán z důvodu přednostní orientace, tudíž by došlo ke zkreslení výsledků poměrů. Souhrnná tabulka poměrů detekovaných minerálů je uvedena v následujícím oddílu (Tabulka 13).

Samotná spektra jsou uvedena v oddílu:

Tabulka 13: Poměry krystalických fází vzorků s nejvyššími koncentracemi Ca²⁺

Vzorek	Detekované minerály					Suma (%)
	CH (%)	Kalcit (%)	Ettringit (%)	Hatrurit (%)	Larnit (%)	
2 % CaO	34	5	4	28	29	100
4 % Ca(OH) ₂	42	3	2	26	27	100
4 % CF	28	5	12	25	24	94
4 % CN	12	4	17	34	33	100
4 % CC	14	4	11	37	34	100
Ref	34	4	3	34	25	100

Důvod, proč suma CF není 100 % je dán přítomností nerozpuštěného CF, který je krystalický, ale do tabulky nebyl započítán.



Obr. 71: Naměřené spektra vzorků systému obsahující cement + SF + přídavek sloučenin pořízená za použití XRD

Jak lze pozorovat v souhrnné tabulce a naměřených spektrech, tak byl nejvyšší obsah CH zaznamenán u vzorku obsahující 4 % Ca^{2+} ve sloučenině $\text{Ca}(\text{OH})_2$, což bylo očekáváno. Obsah CH ve vzorku obsahující 2,0 % Ca^{2+} ve sloučenině CaO byl srovnatelný s referencí. Velkého rozdílu bylo dosaženo při přidavku CF, CN a CC, kdy obsah CH výrazně klesl. Obsah CH byl nejnižší a srovnatelný u vzorků CN a CC. Vzorek obsahující CF dosáhl vyšší hodnoty než předchozí dva vzorky (ale stále výrazně nižší než reference). Tvrzení, že přidavkem CF, CN a CC dochází ke změně kinetiky hydratačních reakcí, čímž je prodloužen čas pro reakci SF (spotřebě CH) byl potvrzen (tyto hypotézy jsou uvedeny v kapitolách 15, 19).

Kromě změny obsahu CH byl pozorován u sloučenin CF, CN a CC nárůst intenzity difrakce ettringitu společně s jeho posunem. Kdy nárůst intenzity odpovídá podpoře tvorby ettringitu a posun difrakce popisuje možnou inkorporaci iontů (z použitých sloučenin), která mění difrakci. Tato hypotéza byla potvrzena výzkumem Xiem a kol. kteří uvedli, že anionty těchto látek mohou inkorporovat do ettringitu [91]. Výraznější difrakce ettringitu byla pozorována u CF a CN, což ukázalo na případný vznik analogů ettringit s mravenčanem nebo dusičnanem (ověření hypotézy z TGA, kdy byla hlavní difrakce posunuta k vyšším teplotám-kapitola 19).

U CN a CC bylo pozorováno vyšší zastoupení CSH amorfní fáze, což potvrzuje předchozí analýzy.

Vzorky byly pozorovány za použití SEM v módu SE, ale kromě vzorku CN nebyly pozorovány výraznější rozdíly, které by bylo možné bezpochyby označit za důsledek přidavku sloučeniny, a ne pouhé nehomogenity. Během měření SEM byla použita i EDS analýza, která taktéž neodhalila, výraznější změny.

22.Závěr

V diplomové práci bylo pozorováno ovlivnění hydratace cementu společně s pucolánovou reakcí. Vzhledem k překrývajícím se jevům nebylo, dle některých analýz, možné jednoznačně rozlišit příspěvky ovlivnění hydratace cementu a samotné pucolánové reakce.

Ze závěru kalorimetrického měření vzorků obsahující systém SF+voda+dodávané sloučeniny, je patrné že sloučeniny CF, CN a CC nevykazovaly měřitelnou reakci a vzorky obsahující CaO a Ca(OH)_2 , dle očekávání, reagovaly s SF.

Z výsledků R^3 testu, kdy byl pozorován vliv sloučenin CF, CN a CC o koncentraci 4,0 % Ca^{2+} v prostředí obsahující 1,0 % Ca^{2+} ve formě CaO nebo Ca(OH)_2 již ovlivnění bylo pozorováno.

Z kalorimetrického měření systému, kde pojivem byl cement s SF bylo pozorováno pouze nízké ovlivnění reakcí u vzorků, kde byl přídavek Ca^{2+} dodán ve formě oxidu nebo hydroxidu. U vzorků obsahující Ca^{2+} ve formě CF, CN a CC již byly pozorovány výrazné rozdíly. Koncentrace 4,0 % Ca^{2+} však zpravidla snižovala množství tepla vygenerovaného za 160 hodin.

Z pevností v tlaku bylo možné pozorovat, že nejvyšších pevností dosahovaly koncentrace 0,5 % Ca^{2+} pro sloučeniny CF, CN a CC (pro CC vysokých hodnot dosáhla i koncentrace 1,0 % Ca^{2+}). Veškeré uvedené vzorky v tomto odstavci dosáhly vyšších hodnot pevností v tlaku po 28 dnech než reference.

Výsledky TA systému obsahující jako pojivo cement s SF jednoznačně potvrdily ovlivnění pucolánové reakce u sloučenin obsahující 4,0 % Ca^{2+} ve formě CF, CN a CC. U těchto sloučenin bylo pozorováno snížení hmotnostního úbytku CH (snížení obsahu CH), což korelovalo se zvýšením hmotnostního úbytku CSH (zvýšení obsahu CSH), a je tedy patrné, že množství CSH gelu rostlo na úkor CH. Pravděpodobně tedy došlo přidavkem CF, CN a CC k ovlivnění kinetiky hydratačních reakcí cementu, a proto mohla pucolánová reakce probíhat delší časový úsek. Z pozorování difraktometrií byl pozorován stejný trend úbytku CH.

Přílohy

Tabulka 14: Průměry pevností v tlaku jednotlivých vzorků

Koncentrace Ca ²⁺ (%)		0,5				1,0				2,0				4,0			
Dny		1	3	7	28	1	3	7	28	1	3	7	28	1	3	7	28
hydroxid	Průměr (MPa)	34,2	60,8	54,9	80,5	29,4	59,8	80,0	88,8	32,6	57,7	73,1	77,0	32,9	66,2	72,3	85,2
	Odchylka (MPa)	1,9	1,1	0,9	2,3	1,4	3,5	1,5	2,9	1,6	3,1	1,7	4,9	2,1	4,6	3,7	3,5
CaO	Průměr (MPa)	44,3	61,5	73,7	79,5	43,5	66,6	73,8	86,3	45,1	64,8	80,5	87,1				
	Odchylka (MPa)	1,2	2,3	3,3	2,0	1,4	2,9	4,0	2,9	1,4	1,8	5,1	2,8				
CF	Průměr (MPa)	36,7	62,7	69,0	96,6	34,4	58,6	66,5	93,1	32,7	50,2	63,5	90,0	21,9	41,2	46,2	62,5
	Odchylka (MPa)	1,8	3,2	4,5	4,5	1,3	2,2	3,0	2,6	0,9	1,4	4,4	5,6	0,8	1,6	11,0	8,6
CN	Průměr (MPa)	33,8	55,2	65,5	95,0	37,4	52,7	56,1	87,2	30,8	44,5	49,2	62,3	11,2	26,3	41,0	71,2
	Odchylka (MPa)	1,4	1,5	2,6	2,5	2,1	1,9	3,3	1,5	1,7	1,5	4,9	4,0	1,1	2,3	6,0	5,7
CC	Průměr (MPa)	41,6	62,5	74,6	94,8	41,4	56,8	77,8	98,1	30,5	51,9	68,8	80,4	30,6	40,4	42,0	78,5
	Odchylka (MPa)	2,2	3,4	4,3	4,1	3,0	2,1	5,4	5,0	3,8	2,1	2,0	3,3	2,2	0,4	6,5	2,3
Ref	Průměr (MPa)	38,9	58,1	64,0	80,0												
	Odchylka (MPa)	1,4	0,7	3,7	3,6												

Tabulka 15: Průměrné hodnoty pevností v tahu za trojbodého ohybu jednotlivých vzorků

Koncentrace Ca ²⁺ (%)		0,5				1,0				2,0				4,0			
Dny		1	3	7	28	1	3	7	28	1	3	7	28	1	3	7	28
hydroxid	Průměr (MPa)	4,7	7,2	7,3	9,4	5,4	7,2	5,4	7,9	5,6	5,7	5,4	6,1	6,1	4,8	6,9	7,3
	Odchylka (MPa)	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,3	0,4	0,2	0,1	0,4	0,4	0,2	0,3	0,3	0,6	0,3
CaO	Průměr (MPa)	3,1	3,5	4,1	9,3	5,1	5,2	5,2	6,7	5,2	4,5	4,3	7,9				
	Odchylka (MPa)	0,1	0,0	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,0	1,1				
CF	Průměr (MPa)	6,9	8,0	6,0	5,9	5,4	5,5	5,8	6,3	5,5	4,1	4,2	4,3	4,7	4,3	7,2	3,9
	Odchylka (MPa)	0,0	0,4	1,0	0,6	0,3	0,2	0,0	0,3	0,3	0,1	0,4	0,3	0,3	0,4	1,1	0,0
CN	Průměr (MPa)	6,8	8,9	4,5	5,9	5,6	6,5	4,1	4,9	4,3	5,8	2,8	4,4	2,6	5,0	4,0	4,5
	Odchylka (MPa)	0,6	0,4	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	0,1	0,3	0,5	0,1	0,0	0,5	0,7
CC	Průměr (MPa)	6,7	6,8	4,0	5,7	7,2	7,3	3,4	3,7	5,4	4,3	3,8	4,4	4,4	3,5	3,6	4,2
	Odchylka (MPa)	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	0,5	0,3	0,1	0,2	0,5
Ref	Průměr (MPa)	5,5	6,7	5,0	8,3												
	Odchylka (MPa)	0,2	0,1	0,4	0,3												

23. Bibliografie

- [1] ŠKVÁRA, František. *Technologie anorganických pojiv II: užití maltovin. Koroze cementu*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995. ISBN 8070802251.
- [2] ŘEPKA, Vlastimil. *Technologie zpracování surovin*. 2. dopl. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 1998. ISBN 80-7078-548-9.
- [3] TAYLOR, Harry F. W. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Telford, 1997. ISBN 0-7277-2592-0.
- [4] BERGOLD, S.T.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F. a NEUBAUER, J. Mechanically activated alite: New insights into alite hydration. online. *Cement and Concrete Research*. 2015, roč. 76, s. 202-211. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.06.005>. [cit. 2024-03-13].
- [5] KANG, Hyunuk; KIM, Seohyun; LEE, Yangwoo; JUNG, Sungjin a MOON, Juhyuk. Mechanochemical effect of alkanolamines on the C4AF: Crystal structure, hydration behavior, and strength enhancement. online. *Cement and Concrete Composites*. 2024, roč. 145, s. 105326-105339. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105326>. [cit. 2024-04-11].
- [6] DHANKHAR, Suchita; BHALERAO, Gopal; GANESAMOORTHY, S.; BASKAR, K. a SINGH, Shubra. Growth and comparison of single crystals and polycrystalline brownmillerite Ca₂Fe₂O₅. online. *Journal of Crystal Growth*. 2017, roč. 468, s. 311-315. ISSN 00220248. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2016.09.051>. [cit. 2024-04-11].
- [7] Materials science of concrete; special volume: Calcium hydroxide in concrete. online. *Scitech Book News*. 2003, roč. 27, č. 2, s. 59-72. ISSN 0196-6006. Dostupné z: https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=860317. [cit. 2024-04-11].
- [8] SAKALLI, Y. a TRETTIN, R. Investigation of C 3 S hydration by environmental scanning electron microscope. online. *Journal of Microscopy*. 2015, roč. 259, č. 1, s. 53-58. ISSN 0022-2720. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jmi.12247>. [cit. 2024-03-13].
- [9] PETER HEWLETT, Martin Liska. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (5th Edition)*. Fifth edition. San Diego: Elsevier, 2019. ISBN 0081007736.
- [10] HUANG, Liming; TANG, Luping; GU, Haitao; LI, Zhen a YANG, Zhenghong. New insights into the reaction of tricalcium silicate (C3S) with solutions to the end of the induction period. online. *Cement and Concrete Research*. 2022, roč. 152, s. 1-16. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106688>. [cit. 2024-03-14].
- [11] BEAUDOIN, James a ODLER, Ivan. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. online. In: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 5. Elsevier, 2019, s. 157-250. ISBN 9780081007730. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00005-8>. [cit. 2024-03-14].
- [12] KIRCHHEIM, A. P.; FERNÁNDEZ-ALTABLE, V.; MONTEIRO, P. J. M.; DAL MOLIN, D. C. C. a CASANOVA, I. Analysis of cubic and orthorhombic C3A hydration in presence of gypsum and lime. online. *Journal of Materials Science*. 2009, roč. 44, č. 8, s. 2038-2045. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3292-3>. [cit. 2024-03-16].
- [13] ŠILER, Pavel. *Studium vlivu přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů*. Disertační práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009.
- [14] AHMED, Ash; KAMAU, John; PONE, Jonida; HYNDMAN, Fraser a FITRIANI, Heni. Chemical Reactions in Pozzolanic Concrete. online. *Modern Approaches on Material Science*. 2019, roč. 1, č. 4, s. 128-133. ISSN 26416921. Dostupné z: <https://doi.org/10.32474/MAMS.2019.01.000120>. [cit. 2024-02-10].
- [15] CAMPOS, H.F.; KLEIN, N.S. a MARQUES FILHO, J. Comparison of the Silica Fume Content for High-Strength Concrete Production: Chemical Analysis of the Pozzolanic Reaction and Physical Behavior by Particle Packing. online. *Materials Research*. 2020, roč. 23, č. 5, s. 1-13. ISSN 1980-5373. Dostupné z: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2020-0285>. [cit. 2024-02-10].

- [16] LEE, Nankyong; JEONG, Yeonung; KANG, Hyunuk a MOON, Juhyuk. Heat-Induced Acceleration of Pozzolanic Reaction Under Restrained Conditions and Consequent Structural Modification. online. *Materials*. 2020, roč. 13, č. 13, s. 1-14. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma13132950>. [cit. 2024-02-11].
- [17] BOHÁČ, Martin. *Vývoj cementových směsí pro sklovláknobetonový kompozit*. Disertační práce. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2011.
- [18] LUO, Tao; HUA, Cheng; LIU, Fang; SUN, Qiang; YI, Yu et al. Effect of adding solid waste silica fume as a cement paste replacement on the properties of fresh and hardened concrete. online. *Case Studies in Construction Materials*. 2022, roč. 16, s. 1-14. ISSN 22145095. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01048>. [cit. 2024-03-28].
- [19] XI, Juyu; LIU, Jianzhong; YANG, Kai; ZHANG, Shihao; HAN, Fangyu et al. Role of silica fume on hydration and strength development of ultra-high performance concrete. online. *Construction and Building Materials*. 2022, roč. 338, č. 127600, s. 1-11. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127600>. [cit. 2024-03-12].
- [20] DE GRAZIA, Mayra T.; SANCHEZ, Leandro F. M.; ROMANO, Roberto C. O. a PILEGGI, Rafael G. Investigation of the use of continuous particle packing models (PPMs) on the fresh and hardened properties of low-cement concrete (LCC) systems. online. *Construction & building materials*. 2019, roč. 195, s. 524-536. ISSN 0950-0618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.051>. [cit. 2024-03-12].
- [21] LI, Leo G. a KWAN, Albert K.H. Concrete mix design based on water film thickness and paste film thickness. online. *Cement and Concrete Composites*. 2013, roč. 39, s. 33-42. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.021>. [cit. 2024-03-12].
- [22] CHEN, J.J.; NG, P.L.; CHU, S.H.; GUAN, G.X. a KWAN, A.K.H. Ternary blending with metakaolin and silica fume to improve packing density and performance of binder paste. online. *Construction and Building Materials*. 2020, roč. 252, č. 119031, s. 119031-119043. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119031>. [cit. 2024-03-12].
- [23] WONGKEO, Watcharapong; THONGSANITGARN, Pailyn; NGAMJARUROJANA, Athipong a CHAIPANICH, Arnon. Compressive strength and chloride resistance of self-compacting concrete containing high level fly ash and silica fume. online. *Materials & Design*. 2014, roč. 64, s. 261-269. ISSN 02613069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.042>. [cit. 2024-03-12].
- [24] KORPA, A.; KOWALD, T. a TRETTIN, R. Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives. online. *Cement and Concrete Research*. 2008, roč. 38, č. 7, s. 955-962. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.010>. [cit. 2024-03-11].
- [25] CAMERINI, Rachel; POGGI, Giovanna; RIDI, Francesca a BAGLIONI, Piero. The kinetic of calcium silicate hydrate formation from silica and calcium hydroxide nanoparticles. online. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022, roč. 605, s. 33-43. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.168>. [cit. 2024-04-14].
- [26] SANJUÁN, Miguel Ángel; ARGIZ, Cristina; GÁLVEZ, Jaime C. a MORAGUES, Amparo. Effect of silica fume fineness on the improvement of Portland cement strength performance. online. *Construction and Building Materials*. 2015, roč. 96, s. 55-64. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.092>. [cit. 2024-03-27].
- [27] LAPEYRE, Jonathan a KUMAR, Aditya. Influence of pozzolanic additives on hydration mechanisms of tricalcium silicate. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 2018, roč. 101, č. 8, s. 3557-3574. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jace.15518>. [cit. 2024-03-27].
- [28] BULUT, Ue. Use of Perlite as a Pozzolanic Addition in Lime Mortars. online. *Gazi University Journal of Science*. 2010, roč. 23, č. 3, s. 305-313. ISSN 1303-9709. Dostupné z: <https://web-p-ebshost-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/ehost/pdfviewer/pdfviewer?vid=0&sid=e898b525-5c80-44d9-9297-f453c5ac7c3d%40redis>. [cit. 2024-03-28].

- [29] WANG, Huimin; LIU, Xiaoming a ZHANG, Zengqi. Pozzolanic activity evaluation methods of solid waste: A review. online. *Journal of Cleaner Production*. 2023, roč. 402, s. 136783-. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136783>. [cit. 2024-03-26].
- [30] NI, Tongyuan; XU, Feixi; GAO, Chao; YANG, Yang; MA, Wenbin et al. Chemical activation of pozzolanic activity of sludge incineration ash and application as row bonding materials for pervious ecological brick. online. *Construction and Building Materials*. 2022, roč. 329, s. 127199-127200. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127199>. [cit. 2024-03-26].
- [31] ZÁLESKÁ, Martina; PAVLÍKOVÁ, Milena; PAVLÍK, Zbyšek; JANKOVSKÝ, Ondřej; POKORNÝ, Jaroslav et al. Physical and chemical characterization of technogenic pozzolans for the application in blended cements. online. *Construction and Building Materials*. 2018, roč. 160, s. 106-116. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.021>. [cit. 2024-03-26].
- [32] ZHANG, Qinli; ZHANG, Bingyi; FENG, Yan; QI, Chongchong; CHEN, Qiusong et al. Hydration development of blended cement paste with granulated copper slag modified with CaO and Al₂O₃. online. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022, roč. 18, s. 909-920. ISSN 22387854. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.008>. [cit. 2024-03-26].
- [33] KADRI, El-Hadj; KENAI, Said; EZZIANE, Karim; SIDDIQUE, Rafat a DE SCHUTTER, Geert. Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar. online. *Applied Clay Science*. 2011, roč. 53, č. 4, s. 704-708. ISSN 01691317. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.06.008>. [cit. 2024-03-26].
- [34] KADRI, El-Hadj a DUVAL, Roger. Hydration heat kinetics of concrete with silica fume. online. *Construction and Building Materials*. 2009, roč. 23, č. 11, s. 3388-3392. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.06.008>. [cit. 2024-03-26].
- [35] AVET, François; SNELLINGS, Ruben; ALUJAS DIAZ, Adrian; BEN HABA, Mohsen a SCRIVENER, Karen. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. online. *Cement and Concrete Research*. 2016, roč. 85, s. 1-11. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>. [cit. 2024-04-01].
- [36] WEISE, Kira; UKRAINCZYK, Neven a KOENDERS, Eduardus. A Mass Balance Approach for Thermogravimetric Analysis in Pozzolanic Reactivity R3 Test and Effect of Drying Methods. online. *Materials*. 2021, roč. 14, č. 19, s. 5859-5875. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma14195859>. [cit. 2024-04-01].
- [37] WANG, Xiaoling; GONG, Chenchen; LEI, Jianguo; DAI, Jing; LU, Lingchao et al. Effect of silica fume and nano-silica on hydration behavior and mechanism of high sulfate resistance Portland cement. online. *Construction and Building Materials*. 2021, roč. 279, s. 122481-122492. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122481>. [cit. 2024-03-27].
- [38] XIA, Yan; LIU, Minghao; ZHAO, Yading a MA, Xiaobing. Microstructure of Portland cement blended with high dosage of sewage sludge ash activated by Na₂SO₄. online. *Journal of Cleaner Production*. 2022, roč. 351, s. 131568-131581. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131568>. [cit. 2024-03-27].
- [39] MARTINS TORRES, Sara; ESTOLANO DE LIMA, Victor; DE AZEVEDO BASTO, Priscilla; DE ARAÚJO JÚNIOR, Nilvan T. a DE MELO NETO, Antonio A. Assessing the pozzolanic activity of sugarcane bagasse ash using X-ray diffraction. online. *Construction and Building Materials*. 2020, roč. 264, s. 120684-120694. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120684>. [cit. 2024-03-27].
- [40] NONTANANANDH, Supakij; YOOPANPOT, Naphol; CHAYSUWAN, Duangrudee a THONGDAENG, Kiattikun. Influence of fineness of cement produced from industrial wastes on strength of mortar. online. *Withayāsān Kasētsārt. Sākhā thammācht*. 2011, roč. 45, č. 4, s. 762-772. ISSN 0075-5192. Dostupné z: <https://www.thaiscience.info/journals/Article/TKJN/10898342.pdf>. [cit. 2024-03-31].

- [41] WANGLER, Timothy; ROUSSEL, Nicolas; BOS, Freek P.; SALET, Theo A.M. a FLATT, Robert J. Digital Concrete: A Review. online. *Cement and Concrete Research*. 2019, roč. 123, s. 1-17. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105780>. [cit. 2024-03-17].
- [42] ČESKOMORAVSKÝ BETON HEIDELBERGCEMENTGROUP. *Průvodce betonářskou normou ČSN EN 206+A1*. 2021.
- [43] MARVILA, Markssuel Teixeira; DE AZEVEDO, Afonso Rangel Garcez; DE MATOS, Paulo R.; MONTEIRO, Sergio Neves a VIEIRA, Carlos Mauricio Fontes. Materials for Production of High and Ultra-High Performance Concrete: Review and Perspective of Possible Novel Materials. online. *Materials*. 2021, roč. 14, č. 15, s. 1-36. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma14154304>. [cit. 2024-03-17].
- [44] AİTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005. ISBN 80-86769-39-9.
- [45] BENTZ, Dale P a AİTCIN, Pierre-claude. The Hidden Meaning of Water-Cement Ratio. online. *Concrete International*. 2008, roč. 30, č. 5, s. 51. ISSN 0162-4075. Dostupné z: https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as_sdt=0%2C5&q=%2C+The+hidden+meaning+of+water-cement+ratos&btnG=&oq=The+hidden+meaning+of+water-cement+ratio. [cit. 2024-03-17].
- [46] PIASTA, Wojciech a ZARZYCKI, Bartłomiej. The effect of cement paste volume and w/c ratio on shrinkage strain, water absorption and compressive strength of high performance concrete. online. *Construction and Building Materials*. 2017, roč. 140, s. 395-402. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.033>. [cit. 2024-03-17].
- [47] BENTZ, Dale P; SANT, Gaurav a WEISS, Jason. Early-Age Properties of Cement-Based Materials. I: Influence of Cement Fineness. online. *Journal of materials in civil engineering*. 2008, roč. 20, č. 7, s. 502-508. ISSN 0899-1561. Dostupné z: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2008\)20:7\(502\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2008)20:7(502)). [cit. 2024-03-19].
- [48] HIREMATH, Parameshwar N a YARAGAL, Subhash C. Effect of different curing regimes and durations on early strength development of reactive powder concrete. online. *Construction & building materials*. 2017, roč. 154, s. 72-87. ISSN 0950-0618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.181>. [cit. 2022-05-16].
- [49] GOŁASZEWSKI, Jacek. Influence of cement properties on rheology of fresh cement mortars without and with superplasticizer. online. *Architecture civil engineering enviroment*. 2008, roč. 4, č. 5, s. 49-66. Dostupné z: https://delibra.bg.polsl.pl/Content/28201/BCPS_31795_-_Influence-of-cement-_0000.pdf. [cit. 2024-03-19].
- [50] AHMED, Ahmed; ABUBAKR, Payam a SALIH MOHAMMED, Ahmed. Efficient models to evaluate the effect of C3S, C2S, C3A, and C4AF contents on the long-term compressive strength of cement paste. online. *Structures (Oxford)*. 2023, roč. 47, č. 1, s. 1459-1475. ISSN 2352-0124. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2022.11.114>. [cit. 2024-03-19].
- [51] BACH, Quoc Si. Quantitative Study of Hydration of C3S and C2S in the Reactive Powder Concrete together with its Strength Development. online. *Applied Mechanics and Materials*. 2019, roč. 889, č. 3, s. 294-303. ISBN 9783035713640. ISSN 1662-7482. Dostupné z: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.889.294>. [cit. 2024-03-19].
- [52] WU, Ke-ru; CHEN, Bing; YAO, Wu a ZHANG, Dong. Effect of coarse aggregate type on mechanical properties of high-performance concrete. online. *Cement and concrete research*. 2001, roč. 31, č. 10, s. 1421-1425. ISSN 0008-8846. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00588-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00588-9). [cit. 2024-03-22].
- [53] BESHAR, H; ALMUSALLAM, A.A a MASLEHUDDIN, M. Effect of coarse aggregate quality on the mechanical properties of high strength concrete. online. *Construction & building materials*. 2003, roč. 17, č. 2, s. 97-103. ISSN 0950-0618. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(02\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00097-1). [cit. 2024-03-22].
- [54] ZHUANG, Weitan; LI, Shaohua; DENG, Qian; CHEN, Meng a YU, Qingliang. Effects of coarse aggregates size on dynamic characteristics of ultra-high performance concrete: Towards enhanced

- impact resistance. online. *Construction & building materials*. 2024, roč. 411, s. 134524. ISSN 0950-0618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134524>. [cit. 2024-03-22].
- [55] HOUST, Yves F.; BOWEN, Paul; PERCHE, François; KAUPPI, Annika; BORGET, Pascal et al. Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). online. *Cement and Concrete Research*. 2008, roč. 38, č. 10, s. 1197-1209. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.04.007>. [cit. 2024-03-22].
- [56] BREILLY, Damien; FADLALLAH, Sami; FROIDEVAUX, Vincent; COLAS, Antoine a ALLAIS, Florent. Origin and industrial applications of lignosulfonates with a focus on their use as superplasticizers in concrete. online. *Construction and Building Materials*. 2021, roč. 301, č. , s. 124065-124082. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124065>. [cit. 2024-03-22].
- [57] SHA, Shengnan; WANG, Min; SHI, Caijun a XIAO, Yuchong. Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials-A review. online. *Construction and Building Materials*. 2020, roč. 233, č. 233, s. 117257-117269. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117257>. [cit. 2024-03-24].
- [58] HE, Yan; ZHANG, Xiong; JI, Tao a SHUI, Liangliang. Effect of Carboxylic Density on Sulfate Sensitivity of Polycarboxylate Superplasticizers. online. *KSCE Journal of Civil Engineering*. 2019, roč. 23, č. 12, s. 5163-5172. ISSN 1226-7988. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12205-019-2283-4>. [cit. 2024-03-24].
- [59] HAN, Song a PLANK, Johann. Mechanistic study on the effect of sulfate ions on polycarboxylate superplasticisers in cement. online. *Advances in Cement Research*. 2013, roč. 25, č. 4, s. 200-207. ISSN 0951-7197. Dostupné z: <https://doi.org/10.1680/adcr.12.00002>. [cit. 2024-03-24].
- [60] PAE, Junil; KIM, Min Ook; HAN, Taek Hee a MOON, Juhyuk. Tomographic microstructural investigation of waste fishing net-reinforced high performance cementitious composites. online. *Journal of Building Engineering*. 2022, roč. 56, s. 104829-104849. ISSN 23527102. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104829>. [cit. 2024-03-25].
- [61] SUPRITHA, R.M; PRASATH, P.; ALAN, S.; CHANDRA BHATT, Bhuvan; ASHISH DUBAY, B. et al. Comparative study between high performance concretes and advanced cementitious composites. online. *Materials Today: Proceedings*. 2023. ISSN 22147853. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.312>. [cit. 2024-03-25].
- [62] Technický list. Cement bílý Aalborg. online. In: *Heidelberg cement*. Aalborg, 2017. Dostupné z: https://www.heidelbergmaterials.cz/sites/default/files/assets/document/tl_cemi525r-sr5_white_aalborg_.pdf. [cit. 29.3.2024].
- [63] Technický list. RW-Füller. online. In: *AMG silicon*. 2021. Dostupné z: https://www.silicium.de/wp-content/uploads/2022/05/PS_RWF_Q1_QSt_161_Rev._08_15.09.21.pdf. [cit. 2024-03-29].
- [64] Technický list MasterGlenium ACE 446. online. In: *Master-builders-solutions*. Chrudim: Master Builders Solutions CZ s.r.o. Dostupné z: https://assets.master-builders-solutions.com/cs-cz/pov_masterglenium_ace_446_mbs.pdf. [cit. 2024-03-29].
- [65] MOSTAFA, N.Y. a BROWN, P.W. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. online. *Thermochimica Acta*. 2005, roč. 435, č. 2, s. 162-167. ISSN 00406031. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.014>. [cit. 2024-04-16].
- [66] NOVOTNÝ, Radoslav; BARTONÍČKOVÁ, Eva; ŠVEC, Jiří a MONČEKOVÁ, Miroslava. Influence of Active Alumina on the Hydration Process of Portland Cement. online. *Procedia Engineering*. 2016, roč. 151, s. 80-86. ISSN 18777058. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.383>. [cit. 2024-04-27].
- [67] HEWLETT, Peter Clive; JUSTNES, Harald a EDMEADES, Rodney M. Cement and Concrete Admixtures. online. In: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 5. Elsevier, 2019, s. 641-698. ISBN 9780081007730. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00014-9>. [cit. 2024-04-16].
- [68] DERAKHSHANI, Aliakbar; GHADI, Arezoo a VAHDAT, Seyed Ebrahim. Study of the effect of calcium nitrate, calcium formate, triethanolamine, and triisopropanolamine on compressive strength of

- Portland-pozzolana cement. online. *Case Studies in Construction Materials*. 2023, roč. 18, s. 1-12. ISSN 22145095. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01799>. [cit. 2024-04-16].
- [69] ZHOU, Zhiyuan; SOFI, Massoud; ZHONG, Aocheng; SHAHPASANDI, Amin; SARABIA, Marvel Cham et al. Effects of calcium formate on early-age strength and microstructure of high-volume fly ash cement systems. online. *Magazine of Concrete Research*. 2021, roč. 73, č. 24, s. 1283-1295. ISSN 0024-9831. Dostupné z: <https://doi.org/10.1680/jmacr.20.00118>. [cit. 2024-04-17].
- [70] ZHOU, Haijun; QI, Xuan; MA, Cong; FANG, Zefeng; LOU, Jianing et al. Effect and mechanism of composite early-strength agents on sulfoaluminate cement-based UHPC. online. *Case Studies in Construction Materials*. 2023, roč. 18, s. 1768-1788. ISSN 22145095. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01768>. [cit. 2024-04-17].
- [71] SINGH, N.B. a ABHA, Km. Effect of calcium formate on the hydration of tricalcium silicate. online. *Cement and Concrete Research*. 1983, roč. 13, č. 5, s. 619-625. ISSN 00088846. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90050-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90050-9). [cit. 2024-04-17].
- [72] BOST, Pascal; REGNIER, Marine a HORGNIER, Matthieu. Comparison of the accelerating effect of various additions on the early hydration of Portland cement. online. *Construction and Building Materials*. 2016, roč. 113, s. 290-296. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.052>. [cit. 2024-04-17].
- [73] OEY, Tandre; STOIAN, Julyan; LI, Jialin; VONG, Cecilia; BALONIS, Magdalena et al. Comparison of Ca(NO₃)₂ and CaCl₂ Admixtures on Reaction, Setting, and Strength Evolutions in Plain and Blended Cementing Formulations. online. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2015, roč. 27, č. 10. ISSN 0899-1561. Dostupné z: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001240](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001240). [cit. 2024-04-17].
- [74] RUSU, Mihai Marius; VULPOI, Adriana; VILAU, Cristian; DUDESCU, Cristian Mircea; PășCUȚă, Petru et al. Analyzing the Effects of Calcium Nitrate over White Portland Cement: A Multi-Scale Approach. online. *Materials*. 2023, roč. 16, č. 1. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma16010371>. [cit. 2024-04-17].
- [75] CHIKH, N.; CHEIKH-ZOUAOU, M.; AGGOUN, S. a DUVAL, R. Effects of calcium nitrate and triisopropanolamine on the setting and strength evolution of Portland cement pastes. online. *Materials and Structures*. 2007, roč. 41, č. 1, s. 31-36. ISSN 1359-5997. Dostupné z: <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9215-8>. [cit. 2024-04-17].
- [76] WANG, Yifei; LEI, Lei; LIU, Jianhui; MA, Yihan; LIU, Yi et al. Accelerators for normal concrete: A critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based materials. online. *Cement and Concrete Composites*. 2022, roč. 134, s. 104762-104775. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104762>. [cit. 2024-04-17].
- [77] ABDELRAZIG, B.E.I.; BONNER, D.G.; NOWELL, D.V.; DRANSFIELD, J.M a EGAN, P.J. The solution chemistry and early hydration of ordinary portland cement pastes with and without admixtures. online. *Thermochimica Acta*. 1999, roč. 340-341, s. 417-430. ISSN 00406031. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00286-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00286-5). [cit. 2024-04-17].
- [78] SHANAHAN, Natallia; SEDAGHAT, Ahmadreza a ZAYED, A. Effect of cement mineralogy on the effectiveness of chloride-based accelerator. online. *Cement and Concrete Composites*. 2016, roč. 73, s. 226-234. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.07.015>. [cit. 2024-04-20].
- [79] BORTOLUZZI, Eduardo Antunes; BROON, Norberto Juárez; BRAMANTE, Clovis Monteiro; FELIPPE, Wilson Tadeu; TANOMARU FILHO, Mario et al. The Influence of Calcium Chloride on the Setting Time, Solubility, Disintegration, and pH of Mineral Trioxide Aggregate and White Portland Cement with a Radiopacifier. online. *Journal of Endodontics*. 2009, roč. 35, č. 4, s. 550-554. ISSN 00992399. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.joen.2008.12.018>. [cit. 2024-04-20].
- [80] WILTBANK, Kenneth B.; SCHWARTZ, Scott A. a SCHINDLER, William G. Effect of Selected Accelerants on the Physical Properties of Mineral Trioxide Aggregate and Portland Cement. online.

- Journal of Endodontics*. 2007, roč. 33, č. 10, s. 1235-1238. ISSN 00992399. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.joen.2007.06.016>. [cit. 2024-04-20].
- [81] BENTZ, Dale P; ZUNINO, Franco a LOOTENS, Didier. Chemical vs. Physical Acceleration of Cement Hydration. online. *Concrete international*. 2016, roč. 38, č. 11, s. 37-44. ISSN 0162-4075. Dostupné z: <https://www.proquest.com/docview/1858104066?pq-origsite=primo&sourcetype=Trade%20Journals>. [cit. 2024-04-20].
- [82] ANTONI, Antoni; WIDJAYA, David Christian; WIBOWO, Alexander Ricardo Koentjoro; CHANDRA, Jimmy; PUDJISURYADI, Pamuda et al. Using Calcium Oxide and Accelerator to Control the Initial Setting Time of Mortar in 3D Concrete Printing. online. In: BELAYUTHAM, Sheila; CHE IBRAHIM, Che Khairil Izam; ALISIBRAMULISI, Anizahyati; MANSOR, Hazrina a BILLAH, Muntasir (ed.). *Proceedings of the 5th International Conference on Sustainable Civil Engineering Structures and Construction Materials*. Lecture Notes in Civil Engineering. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022, s. 871-880. ISBN 978-981-16-7923-0. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-981-16-7924-7_56. [cit. 2024-04-22].
- [83] MIMI, Mst. Mahbuba; SHAKIL, Al-mamun-or-roshid; RASHED, Md. Rashedul Haque a HASAN, Md. Rafi. EFFECT OF ADDITION OF CaO ON COMPRESSIVE STRENGTH OF HIGH-VOLUME FLY ASH CONCRETE. online. *Journal of Civil Engineering, Science and Technology (Online)*. 2023, roč. 14, č. 1, s. 64-76. ISSN 2462-1382. Dostupné z: <https://doi.org/10.33736/jcest.5081.2023>. [cit. 2024-04-22].
- [84] REN, Guosheng; TIAN, Zhijie; WU, Jingjiang a GAO, Xiaojian. Effects of combined accelerating admixtures on mechanical strength and microstructure of cement mortar. online. *Construction and Building Materials*. 2021, roč. 304. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124642>. [cit. 2024-04-22].
- [85] AGGOUN, S.; CHEIKH-ZOUAOUI, M.; CHIKH, N. a DUVAL, R. Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of cement pastes at early ages. online. *Construction and Building Materials*. 2008, roč. 22, č. 2, s. 106-110. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.043>. [cit. 2024-04-23].
- [86] DORN, Tobias; HIRSCH, Tamino a STEPHAN, Dietmar. Working mechanism of calcium nitrate as an accelerator for Portland cement hydration. online. *Journal of the American Ceramic Society*. 2023, roč. 106, č. 1, s. 752-766. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jace.18782>. [cit. 2024-04-23].
- [87] SALAIN, I M A K. Using calcium chloride as an accelerator for Portland pozzolan cement concrete compressive strength development. online. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, roč. 615, č. 1, s. 615-623. ISSN 1757-8981. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/615/1/012016>. [cit. 2024-04-23].
- [88] KUZIELOVÁ, Eva; SLANÝ, Michal; ŽEMLIČKA, Matúš; MÁSilKO, Jiří a PALOU, Martin Tchingnabé. Phase Composition of Silica Fume—Portland Cement Systems Formed under Hydrothermal Curing Evaluated by FTIR, XRD, and TGA. online. *Materials*. 2021, roč. 14, č. 11, s. 2786-2804. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma14112786>. [cit. 2024-04-26].
- [89] ZHAO, Angran; XIONG, Bowen; HAN, Yongqiang a TONG, Huiling. Thermal decomposition paths of calcium nitrate tetrahydrate and calcium nitrite. online. *Thermochimica Acta*. 2022, roč. 714, s. 179264-179671. ISSN 00406031. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179264>. [cit. 2024-04-29].
- [90] NIFTALIEV, S. I.; KUZNETSOVA, I. V. a BOGDANOVA, T. V. Phase equilibria in the calcium nitrate–water–isopropyl alcohol system. online. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017, roč. 51, č. 4, s. 476-482. ISSN 0040-5795. Dostupné z: <https://doi.org/10.1134/S0040579517040248>. [cit. 2024-04-29].
- [91] XIE, Yudong a QIAN, Chunxiang. Improved ettringite stabilization by calcium carbonate and calcium nitrate additions in ternary PC-CSA-C_S systems. online. *Cement and Concrete Research*. 2024, roč. 175, s. 107383-107398. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107383>. [cit. 2024-04-26].

24. Použité zkratky

$(\text{OH})^-$	hydroxylové anionty
$(\text{SO}_4)^{2-}$	aniont síranový
C_2S	dikalciumsilikát
C_3A	trikalciumaluminát
C_3S	trikalciumsilikát
C_4AF	tetrakalciumaluminoferit
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	hydroxid vápenatý
Ca^{2+}	kationt vápenatý
CaCO_3	uhličitan vápenatý
CAH	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
CaO	oxid vápenatý
CASH	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
CaSO_4	síran vápenatý
CC	chlorid vápenatý
CF	mravenčan vápenatý
CN	dusičnan vápenatý
CSH	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
H_2SiO_4^-	dihydrokřemičité anionty
HPC	vysokohodnotný beton
HPCC	vysokohodnotný cementový kompozit
CH	portlandit
O^{2-}	aniont oxidový
PC	portlandský cement
SAI	silový aktivitní index
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SF	křemičitý úlet
SiO_2	oxid křemičitý
SP	superplastifikátor
TA	termická analýza
TGA	termogravimetrická analýza
UHPC	vysokohodnotný beton ultravysokých pevností
XRD	rentgenová difrakční analýza